

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 9 月 19 日 (19.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/072346 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 15/08,
C08J 5/18, C08L 67/02, B65D 8/16
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02343
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 13 日 (13.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-71454 2001 年 3 月 14 日 (14.03.2001) JP
特願2001-71455 2001 年 3 月 14 日 (14.03.2001) JP
特願2001-71456 2001 年 3 月 14 日 (14.03.2001) JP
特願2001-71459 2001 年 3 月 14 日 (14.03.2001) JP
特願2002-39808 2002 年 2 月 18 日 (18.02.2002) JP

区丸の内一丁目1番2号日本鋼管株式会社内 Tokyo (JP). 岩佐 浩樹 (IWASA, Hiroki) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号日本鋼管株式会社内 Tokyo (JP). 渡辺 真介 (WATANABE, Shinsuke) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号日本鋼管株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 中濱 泰光 (NAKAHAMA, Yasumitsu); 〒210-0855 神奈川県川崎市川崎区南渡田町1番1号日本鋼管株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本鋼管株式会社 (NKK CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 Tokyo (JP).

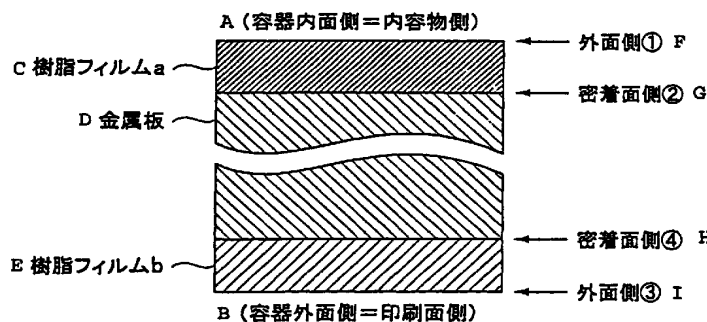
添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山中 洋一郎 (YAMANAKA, Yoichiro) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FILM-LAMINATED METAL SHEET FOR CONTAINER

(54) 発明の名称: 容器用フィルムラミネート金属板



A... (INNER SURFACE SIDE OF CONTAINER = CONTENT SIDE)
B... (OUTER SURFACE SIDE OF CONTAINER = PRINTING SURFACE SIDE)
C... RESIN FILM a F... OUTER SURFACE SIDE (1)
D... METAL PLATE G... ADHESION SURFACE SIDE (2)
E... RESIN FILM b H... ADHESION SURFACE SIDE (4)
I... OUTER SURFACE SIDE (3)

(57) Abstract: A metal plate for a container having a resin film comprising a polyester as a primary component and being laminated on both surfaces thereof, characterized in that the surface, which is to be contacted with a content, of the resin film to be arranged on the inner side of the container has a polarity force component γ^{sh} of the surface free energy of 4×10^{-3} N/m or less.

[続葉有]

WO 02/072346 A1



(57) 要約:

容器用フィルムラミネート金属板は、両面にポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを有する。容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムが内容物と接する面の、表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^h が、 $4 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 以下である。

明細書

容器用フィルムラミネート金属板

技術分野

本発明は、容器用ラミネート金属板に関する。特に、食品缶詰の缶胴及び蓋に用いられるラミネート金属板に関するものである。

背景技術

従来、食缶に用いられる金属缶用素材であるティンフリースチール（TFS）およびアルミニウム等の金属板には塗装が施されていた。この塗装を施す技術は、焼き付け工程が複雑であるばかりでなく、多大な処理時間を必要とし、さらに多量の溶剤を排出するという問題を抱えていた。そこで、これらの問題を解決するため、熱可塑性樹脂フィルムを加熱した金属板に積層する方法が数多く提案されている。

これらの提案の多くは、フィルムと基材である金属板の密着性及び成形性の改善に関するものであり、その技術的思想は、概ね①極性基を有するフィルム（ポリエステル樹脂等）の適用（例えば、特開昭63-236640号公報等）、②フィルム表面へのコロナ放電等の処理による活性化等に代表される表面自由エネルギーの増大（例えば、特開平5-200961号公報等）に関するものである。特開平5-200961号公報には、ポリエチレン樹脂被覆金属板の加工後密着性等を確保するために、フィルムの表面自由エネルギーを $(38 \sim 54) \times 10^{-3} \text{N/m}$ ($38 \sim 54 \text{dyn/cm}$) の範囲に規定することが具体的に記載されている。

前記で提案されているラミネート金属板を食品缶詰用途に使用すると、容器から内容物を取り出す際に、内容物が容器内面に強固に付着してしまい、内容物を取り出しにくいという問題がある。この問題は、消費者の購買意欲と密接に関係するため、内容物の取り出しやすさを改善することは、消費者の購買意欲を確保する上で極めて重要である。それにもかかわらず、これまで内容物の取り出し易さの改善に対する考慮は全くなされていない。

発明の開示

本発明は、内容物取り出し性を確保するとともに、容器加工に要求される成形性、密着性を兼ね備えた容器用フィルムラミネート金属板を提供することを目的とする。

上記目的を達成するために、第1に、本発明は、両面にポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを有する容器用金属板であって、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムが内容物と接する面の、表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^h が、 $4 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 以下である容器用フィルムラミネート金属板を、提供する。

前記の容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムは、質量比で樹脂フィルムに対して、5～20%のオレフィン樹脂をブレンドした樹脂フィルムであるのが好ましい。

前記の容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムは、更に、質量比で樹脂フィルムに対して、0.1～2%のワックス成分を含有するのが好ましい。前記ワックス成分は、カルナウバろう若しくはステアリン酸エステルであるのが望ましい。

前記ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムは、以下の何れかであるのが好ましい。

(A) 固体高分解能NMRによる構造解析における1, 4配位のベンゼン環炭素の緩和時間 $T1\rho$ が150 msec以上である二軸延伸ポリエステルフィルム

(B) 融点が240～300℃、カルボキシル末端基が10～50当量/トン、酸成分として実質的にイソフタル酸成分を含有しない二軸延伸ポリエステルフィルム

(C) 非晶ヤング率が120～220 kg/mm²の二軸延伸ポリエステルフィルム。

また、上記のポリエステルを主成分とする樹脂フィルムは以下であるのがより好ましい。

(a) ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを構成するポリエステル単位の95モル%以上がエチレンテレフタレート単位である。

(b) ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを構成するポリエステル単位の9

3モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、且つX線回析測定により得られる(100)面の結晶サイズ λ が6.0nm以下である二軸延伸ポリエステルフィルムである。

(c) ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを構成するポリエステル単位の93モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、且つX線回析測定により得られる結晶配向パラメーターRが 20×10^{-2} 以上である二軸延伸ポリエステルフィルムである。

前記容器成形後に容器内面側になるラミネート層の複屈折率が0.02以下である領域が金属板との接触界面からフィルム厚み方向に5 μ m未満であるのが好ましい。

容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムは、着色顔料または着色染料を含有するのが好ましい。容器成形後に容器外面側になる樹脂フィルムは、着色顔料または着色染料を含有するのが好ましい。

第2に、本発明は、両面にポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを有する容器用金属板であって、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムが内容物と接する面の、表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^h が、 2×10^{-3} N/m以下である容器用フィルムラミネート金属板を提供する。

前記の容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムは、質量比で樹脂フィルムに対して、10～20%のオレフィン樹脂をブレンドした樹脂フィルムであるのが好ましい。

前記の容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムは、更に、質量比で樹脂フィルムに対して、0.8～2%のワックス成分を含有するのが好ましい。前記ワックス成分は、カルナウバろう若しくはステアリン酸エステルであるのが望ましい。

前記ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムは、以下の何れかであるのが好ましい。

(A) 固体高分解能NMRによる構造解析における1,4配位のベンゼン環炭素の

緩和時間 $T_{1\rho}$ が 15.0 msec 以上である二軸延伸ポリエステルフィルム

(B) 融点が $240 \sim 300^\circ\text{C}$ 、カルボキシル末端基が $10 \sim 50$ 当量/トン、酸成分として実質的にイソフタル酸成分を含有しない二軸延伸ポリエステルフィルム

(C) 非晶ヤング率が $120 \sim 220 \text{ kg/mm}^2$ の二軸延伸ポリエステルフィルム。

また、上記のポリエステルを主成分とする樹脂フィルムは以下であるのがより好ましい。

(a) ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを構成するポリエステル単位の 95 モル%以上がエチレンテレフタレート単位である。

(b) ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを構成するポリエステル単位の 93 モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、且つ X 線回析測定により得られる (100) 面の結晶サイズ χ が 6.0 nm 以下である二軸延伸ポリエステルフィルムである。

(c) ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを構成するポリエステル単位の 93 モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、且つ X 線回析測定により得られる結晶配向パラメーター R が 20×10^{-2} 以上である二軸延伸ポリエステルフィルムである。

前記容器成形後に容器内面側になるラミネート層の複屈折率が 0.02 以下である領域が金属板との接触界面からフィルム厚み方向に $5 \mu\text{m}$ 未満であるのが好ましい。

容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムは、着色顔料または着色染料を含有するのが好ましい。容器成形後に容器外面側になる樹脂フィルムは、着色顔料または着色染料を含有するのが好ましい。

第3に、本発明は、両面にポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを有し、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムが少なくとも2層以上から構成され、容器成形後に容器外面側になる樹脂フィルムが少なくとも1層以上から構成される容器用フィルムラミネート金属板を提供する。容器内面側になる少なくとも2層以上

の樹脂フィルムの最上層樹脂フィルムが内容物と接する面の、表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^h が、 $4 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 以下である。

前記最上層樹脂フィルムは、質量比で最上層樹脂フィルムに対して、5～20%のオレフィン樹脂をブレンドした樹脂フィルムであるのが好ましい。

前記最上層樹脂フィルムは、更に、質量比で最上層樹脂フィルムに対して、0.1～2%のワックス成分を含有する樹脂フィルムであるのが好ましい。前記ワックス成分は、カルナウバろう若しくはステアリン酸エステルであるのが望ましい。

前記容器成形後に容器内面側になる少なくとも2層以上の樹脂フィルムの少なくとも一つが、着色顔料または着色染料を含有するのが好ましい。前記容器成形後に容器外面側になる少なくとも1層以上の樹脂フィルムの少なくとも一つが、着色顔料または着色染料を含有するのが好ましい。

第4に、本発明は、両面にポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを有し、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムが少なくとも2層以上から構成され、容器成形後に容器外面側になる樹脂フィルムが少なくとも1層以上から構成される容器用フィルムラミネート金属板を提供する。容器内面側になる少なくとも2層以上の樹脂フィルムの最上層樹脂フィルムが内容物と接する面の、表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^h が、 $2 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 以下である。

前記最上層樹脂フィルムは、質量比で最上層樹脂フィルムに対して、10～20%のオレフィン樹脂をブレンドした樹脂フィルムであるのが好ましい。

前記最上層樹脂フィルムが、更に、質量比で最上層樹脂フィルムに対して、0.8～2%のワックス成分を含有する樹脂フィルムであるのが好ましい。前記ワックス成分は、カルナウバろう若しくはステアリン酸エステルであるのが望ましい。

前記容器成形後に容器内面側になる少なくとも2層以上の樹脂フィルムの少なくとも一つが、着色顔料または着色染料を含有するのが好ましい。前記容器成形後に容器外面側になる少なくとも1層以上の樹脂フィルムの少なくとも一つが、着色顔料または着色染料を含有するのが好ましい。

前記着色顔料は、以下のものが好ましい。

- (a) 芳香族ジアミン系有機顔料を含む着色顔料。
- (b) ベンズイミダゾロン系有機顔料を含む着色顔料。
- (c) 1 : 2クロム錯体とフタロシアニンを含む着色顔料。
- (d) 1 : 2クロム錯体とフタロシアニンを10 : 1の質量比で混合した着色顔料。

図面の簡単な説明

図1は、実施の形態1に係るフィルムラミネート金属板の断面模式図である。

図2は、実施例で使用了金属板のラミネート装置の要部を示す図である。

発明を実施するための形態

実施の形態1

本発明者らは、フィルム表面の自由エネルギーの極性力成分 γ_{sh} の制御が重要であり、この値を適正な数値範囲に規定することで、内容物の取り出し性を確保するとともに、容器加工に要求される成形性、密着性を兼ね備えた容器用フィルムラミネート金属板を提供することができることを見出した。

すなわち、実施の形態1の要旨は以下のとおりである。

(1) 両面にポリエステルを主成分とする樹脂フィルムラミネート層を有する容器用金属板であって、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムの内容物と接する面の、表面自由エネルギーの極性力成分 γ_{sh} が、 $4.0 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 以下であることを特徴とする容器用フィルムラミネート金属板。

(2) 両面にポリエステルを主成分とする樹脂フィルムラミネート層を有する容器用金属板であって、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムの内容物と接する面の、表面自由エネルギーの極性力成分 γ_{sh} が、 $2.0 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 以下であることを特徴とする容器用フィルムラミネート金属板。

(3) 前記(1)において、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムは、ポリエステルを主成分とし、質量比で樹脂フィルムに対して、5.0～20.0%のオレフィン樹脂をブレンドした樹脂フィルムであることを特徴とする容器用フィルムラミネート金属板。

(4) 前記(1)において、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムは、ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムであって、更に、質量比で樹脂フィルムに対して、0.10～2.0%のワックス成分を含有する樹脂フィルムであることを特徴とする容器用フィルムラミネート金属板。

(5) 前記(2)において、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムは、ポリエステルを主成分とし、質量比で樹脂フィルムに対して、10.0～20.0%のオレフィン樹脂をブレンドした樹脂フィルムであることを特徴とする容器用フィルムラミネート金属板。

(6) 前記(2)において、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムは、ポ

リエステルを主成分とする樹脂フィルムであって、更に、質量比で樹脂フィルムに対して、0.80～2.0%のワックス成分を含有する樹脂フィルムであることを特徴とする容器用フィルムラミネート金属板。

(7) 前記(1)において、容器成形後に容器内面側になるポリエステルを主成分とする樹脂フィルムは、少なくとも2層以上から構成され且つ内容物と接する最上層にのみオレフィン樹脂がブレンドされた樹脂フィルムであり、該オレフィン樹脂は、該樹脂フィルムの最上層を構成するフィルムに対して、質量比で5.0～20.0%ブレンドされていることを特徴とする容器用フィルムラミネート金属板。

(8) 前記(2)において、容器成形後に容器内面側になるポリエステルを主成分とする樹脂フィルムは、少なくとも2層以上から構成され且つ内容物と接する最上層にのみオレフィン樹脂がブレンドされた樹脂フィルムであり、該オレフィン樹脂は、該樹脂フィルムの最上層を構成するフィルムに対して、質量比で10.0～20.0%ブレンドされていることを特徴とする容器用フィルムラミネート金属板。

(9) 前記(1)において、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムは少なくとも2層以上から構成され且つ内容物と接する最上層にのみワックス成分を含有する樹脂フィルムであり、該ワックス成分は、該樹脂フィルムの最上層を構成するフィルムに対して、質量比で0.10～2.0%含有されていることを特徴とする容器用フィルムラミネート金属板。

(10) 前記(2)において、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムは少なくとも2層以上から構成され且つ内容物と接する最上層にのみワックス成分を含有する樹脂フィルムであり、該ワックス成分は、該樹脂フィルムの最上層を構成するフィルムに対して、質量比で0.80～2.0%含有されていることを特徴とする容器用フィルムラミネート金属板。

(11) ワックス成分としてカルナウバろう若しくはステアリン酸エステルを含有することを特徴とする前記(4)、(6)、(9)又は(10)に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(12) ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムが、固体高分解能NMRによる構造解析における1,4配位のベンゼン環炭素の緩和時間 $T1\rho$ が150msec

c 以上である二軸延伸ポリエステルフィルムであることを特徴とする前記 (1) ~ (1 1) のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(1 3) 容器成形後に容器内面側になるラミネート層の複屈折率が 0. 0 2 以下である領域が金属板との接触界面からフィルム厚み方向に 5 μ m 未満であることを特徴とする前記 (1) ~ (1 2) のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(1 4) 容器成形後に容器内面側になるフィルム (該フィルムが 2 層以上から構成される場合は、それらのうちの少なくとも 1 つの層)、および/または、容器成形後に容器外面側となる樹脂フィルムのポリエステルを主成分とする樹脂フィルム (該フィルムが 2 層以上から構成される場合は、それらのうちの少なくとも 1 つの層) に着色顔料または着色染料が添加されていることを特徴とする前記 (1) ~ (1 3) のいずれかに記載の容器用ラミネート金属板。

(1 5) 添加された着色顔料は、芳香族ジアミン系有機顔料を含むことを特徴とする前記 (1 4) に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(1 6) 添加された着色顔料は、ベンズイミダゾロン系有機顔料を含むことを特徴とする前記 (1 4) に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(1 7) 添加された着色染料は、1 : 2 クロム錯体とフタロシアニンを含むことを特徴とする前記 (1 4) に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(1 8) 前記 (1 7) において、添加された着色染料は、1 : 2 クロム錯体とフタロシアニンを 1 0 : 1 の質量比で混合したものであることを特徴する容器用フィルムラミネート金属板。

図 1 は、実施の形態 1 に係るフィルムラミネート金属板の断面模式図である。図 1 において、樹脂フィルム a は容器成形後に容器内面側になるフィルム、樹脂フィルム b は容器成形後に容器外面側になるフィルムである。

実施の形態 1 では、金属板の両面にラミネートする樹脂フィルムとして、ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを使用する。樹脂フィルムの主成分であるポリエステルはジカルボン酸とグリコール成分とからなるポリマーであり、ジカルボ

ン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン酸ジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等を用いることができ、なかでも好ましくはテレフタル酸、フタル酸を用いることができる。また、グリコール成分としては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール等が挙げられるが、中でもエチレングリコールが好ましい。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用しても良い。また、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、顔料、帯電防止剤、結晶核剤等を配合できる。

以上よりなるポリエステルは、引張強度、弾性率、衝撃強度等の機械特性に優れるとともに極性を有するため、これを主成分とすることでフィルムの密着性、成形性を容器加工に耐え得るレベルまで向上させるとともに容器加工後の耐衝撃性を付与させることが可能となる。

本発明者らは、上記フィルムをラミネートした金属板を素材とする食品容器（缶詰）の内容物取り出し性について詳細に調査した。その結果、内容物取り出し易さはラミネート金属板の表面自由エネルギーと相関があり、その表面自由エネルギーを小さくすることで内容物を取り出しやすくなることを見出し、そして、ラミネート金属板の表面自由エネルギーを $30 \times 10^{-3} \text{N/m}$ (30 dyn/cm) 以下に規定することで良好な内容物取り出し性が得られることを見出した。ここで、表面自由エネルギーとは、物体の表面張力とほぼ同値であり、この値が高いほど、ぬれ易く、密着力も高くなる。表面自由エネルギーを小さくすることで内容物とラミネート金属板との密着力が弱くなり、内容物が取り出しやすくなると考えられる。

しかし、容器によっては、より良好な内容物取り出し性が要求される場合があり、前記ラミネート金属板では満足できる内容物取り出し性が奏されない場合のあることが明らかになった。そこで、本発明者らは、内容物の取り出し易さをさらに改善すべく種々の検討を行った。その結果、表面自由エネルギーの極性力成分 γ^s が、内容物取り出し性の支配因子であることが明らかになった。

表面自由エネルギーは、分散力成分 γ^d と極性力成分 γ^s に分解される。表面自由エネルギーの分散力成分 γ^d は、ファンデルワールス力すなわち分子間に働く弱い引力の中核をなす力で、無極性分子を含むすべての分子間に働く。一方、表

面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^p は、水素結合に代表される極性基間の強い相互作用力のことである。

表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^p が内容物取り出し性の支配因子であるということは、内容物の極性基とポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムの極性基間の相互作用力によって内容物がポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムに密着し、内容物が取り出しにくくなっているためと考えられる。

さらに検討した結果、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムの内容物と接する面の表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^p を規定することで、より良好な内容物取り出し性を奏するようになれることが明らかになった。この知見に基づき、本発明では表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^p を規定する。

すなわち、実施の形態1では、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムの内容物と接する側の面（図1中、樹脂フィルムaの外表面側①）について、表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^p を $4.0 \times 10^{-3} \text{N/m}$ (4.0dyn/cm) 以下に規定する。 $4.0 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 以下に限定した理由は、 $4.0 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 超となると、樹脂フィルムと内容物との密着力が過度となり、内容物の取り出し性が劣るためである。内容物取り出し性をより良好にするには、前記表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^p は $2.0 \times 10^{-3} \text{N/m}$ (2.0dyn/cm) 以下であることが好ましい。

一般的に、表面自由エネルギーを下げる処理をすると、その分散力成分 γ_s^d 及び極性力成分 γ_s^p の両方が減少するが、特別な処理を行うことにより、例外的に分散力成分 γ_s^d 、極性力成分 γ_s^p のいずれか一方のみを減少させることができる。

フィルムの表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^p は、ラミネート前後で殆ど変化しない。従って、あらかじめフィルムの表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^p を本発明範囲内にしたフィルムを準備し、このフィルムを金属板にラミネートして、実施の形態1のラミネート金属板を得ることができる。樹脂フィルムにオレフィン樹脂をブレンドし、あるいは該樹脂フィルムにワックスを含有させることで、その表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^p を実施の形態1で規定する範囲内にすることができる。

実施の形態 1 では、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムが、オレフィン樹脂とポリエステル樹脂をブレンドした樹脂フィルムであることを規定する。オレフィン樹脂をブレンドすることで、フィルムの表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^h を低下させることができる。これにより、フィルム表面に内容物が密着し難くなり、内容物取り出し性を飛躍的に向上させることが可能となる。

添加するオレフィン樹脂としては、ポリエチレン樹脂、アイオノマー樹脂が好適であるが、ポリエステル樹脂とのブレンドが可能であって、フィルムの表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^h が本発明で規定する範囲であれば、これらに限定されるものではない。

オレフィン樹脂は、ポリエステル樹脂フィルムに対して、質量比で 5.0 ~ 20.0 % の範囲にブレンドする。オレフィン樹脂のブレンド比を 5.0 % 以上に限定した理由は、5.0 % 未満ではフィルムの表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^h を $4.0 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 以下に低減できなくなり、内容物取り出し性が劣るためである。表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^h を $2.0 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 以下に低減するには、オレフィン樹脂のブレンド比を 10.0 % 以上にすることが望ましい。また、20.0 % 以下に限定したのは、20.0 % を超えると内容物取り出し性がほぼ飽和してしまい特段の効果が得られないとともに、フィルム成膜技術的にも困難な領域であり、生産性に乏しくコスト高を招いてしまうからである。

実施の形態 1 では、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムが、ワックス成分を含有するポリエステルを主成分とする樹脂フィルムであることを規定する。添加物としてワックス成分を含有させる理由は、①表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^h を低下させることと、②表面への潤滑性付与である。①の効果によってフィルムに内容物が密着し難くなり、②の効果によってフィルム表面の摩擦係数を低下させることで内容物の取り出し性を飛躍的に向上させることが可能となる。

添加するワックス成分としては、有機・無機滑剤が使用可能であるが、脂肪酸エステル等の有機滑剤が望ましく、中でも植物ロウの一つであって天然ワックスであるカルナウバろう（主成分： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$ であり、この他種々の脂肪族とアルコールからなる成分も含有する）あるいはステアリン酸エス

テルは、上記の①、②効果が大きく、かつ分子構造上当該フィルムへの添加が容易であるため好適であり、カルナウバろうが特に好適である。

実施の形態1では、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムが、質量比で、樹脂フィルムに対して、0.10～2.0%のワックス成分を含有することを規定する。ワックス成分の含有量を、0.10%以上に限定した理由は、0.10%未満となると、上記①の表面自由エネルギーの極性力成分 γ_{sh} を $4.0 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 以下に低下させることができなくなり、また②の効果が乏しくなり、内容物の取り出し性が劣るためである。表面自由エネルギーの極性力成分 γ_{sh} を $2.0 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 以下に低下するには、ワックス成分の含有量を0.80%以上にすることが望ましい。また、2.0%以下に限定した理由は、2.0%を超えると内容物取り出し性がほぼ飽和してしまい特段の効果が得られないとともに、フィルム成膜技術的にも困難な領域であり生産性に乏しくコスト高をまねいてしまうからである。

なお、前記したワックスを含有するポリエステルフィルムは、ポリエステルに所定量のワックスを配合した後、通常の成膜法により製造できる。

なお、以上の効果は、ワックス成分をフィルム表面に塗布することによっては得られない。食品缶詰等は、内容物充填後に殺菌のためレトルト処理を施すが、その際表面に予め塗布されたワックスが内容物に吸収されてしまうからである。実施の形態1のようにフィルム内に添加した場合は、レトルト処理の間に徐々にワックスが表面に濃化するため全てが内容物に吸収されることなく、もって前記した効果を確実に発現することが可能となる。

実施の形態1で用いるポリエステルを主成分とする樹脂フィルムは、固体高分解能NMRによる構造解析における1,4配位のベンゼン環炭素の緩和時間 $T1\rho$ が150 msec以上である二軸延伸ポリエステルフィルムであることが好ましい。二軸延伸フィルムは未延伸フィルムに比べて優れた特徴をもち、引張強度、引裂強さ、衝撃強さ、水蒸気透過性、ガス透過性などの性質が著しく向上するためである。

緩和時間 $T1\rho$ は分子運動性を表すものであり、緩和時間 $T1\rho$ を増加するとフィルム内の非晶部の拘束力が高まる。二軸延伸フィルムの状態において、1,4配位のベンゼン環炭素の緩和時間 $T1\rho$ を増加すると、前記部位の分子整列性を制御

し結晶構造にも似た安定構造を形成し、これによって、成形時における非晶部分の結晶化を抑制できるようになる。すなわち、非晶部の運動性が低下し、結晶化のための再配向挙動が抑制されるようになる。緩和時間 $T_{1\rho}$ を150 msec以上とすることで、上記の優れた効果を十分に発揮できるようになり、ラミネート後に高度の加工が行われる場合であっても、優れた成形性、耐衝撃性が得られるようになる。前記観点から、緩和時間 $T_{1\rho}$ は、180 msec以上であることが好ましく、200 msec以上であることがさらに好ましい。

緩和時間 $T_{1\rho}$ を150 msec以上にする方法としては、フィルム製造時に縦延伸工程で高温予熱法、高温延伸法を組み合わせることで採用することにより可能であるが、特に限定されるものでなく、例えば原料の固有粘度、触媒、ジエチレングリコール量や延伸条件、熱処理条件などの適正化によっても可能である。フィルム製造時の縦延伸の予熱温度としては、90℃以上が好ましく、より好ましくは100℃以上、さらに好ましくは110℃以上である。また延伸温度は105℃以上が好ましく、より好ましくは110℃以上、さらに好ましくは115℃以上である。

また、金属板上にラミネートされた後の該フィルムの構造としては、容器成形後に容器内面側になるラミネート後の樹脂フィルム(ラミネート層)については、複屈折率が0.02以下である領域を、金属板との接触界面からフィルム厚み方向に5 μ m未満とすることが望ましい。

ラミネート金属板の製造は、フィルムを熱せられた金属板に接触させ圧着することで金属板界面のフィルム樹脂を溶融させ金属板に濡れさせることでフィルムとの接着を行うのが通常である。従って、フィルムと金属板との密着性を確保するためにはフィルムが溶融していることが必要であり、必然的にラミネート後の金属板と接する部分のフィルム複屈折率は低下することとなる。実施の形態1に規定するようにこの部分のフィルム複屈折率が0.02以下であれば、ラミネート時のフィルム溶融濡れが十分であったことを示すものであり、すなわち優れた密着性を確保することが可能となる。

このようなポリエステル樹脂の複屈折率は、以下の測定手法にて求められる値を採用する。

偏光顕微鏡を用いてラミネート金/樹脂/金/樹脂板を除去した後のフィルムの断面方向のレタデーションを測定し、樹脂フィルムの断面方向の複屈折率を求める。フィルムに入射した直線偏光は、二つの主屈折率方向の直線偏光に分解される。この時、高屈折率方向の光の振動が低屈折率方向よりも遅くなり、そのためフィルム層を抜けた時点で位相差を生じる。この位相差をレタデーションRと呼び、複屈折率 Δn との関係は、式(1)で定義される。

$$\Delta n = R / d \cdots (1)$$

但し、d：フィルム層の厚み

次に、レタデーションの測定方法について説明する。単色光を偏光板を通過させることで、直線偏光とし、この光をサンプル(フィルム)に入射する。入射された光は上記のように、レタデーションを生じるため、フィルム層を透過後、楕円偏光となる。この楕円偏光はセナルモン型コンペンセーターを通過させることにより、最初の直線偏光の振動方向に対して θ の角度をもった直線偏光となる。この θ を偏光板を回転させて測定する。レタデーションRと θ の関係は式(2)で定義される。

$$R = \lambda \cdot \theta / 180 \cdots (2)$$

但し、 λ ：単色光の波長

よって複屈折率 Δn は、式(1)、(2)から導き出される式(3)で定義される。

$$\Delta n = (\theta \cdot \lambda / 180) / d \cdots (3)$$

また、上記に示す複屈折率が0.02以下の部分の厚みは、金属板との接触界面からフィルム厚み方向へ5 μ m未満の領域に限定することが望ましい。この理由は以下のとおりである。

実施の形態1で示す緩和時間T1 ρ で表現される分子運動性は、フィルムが完全熔融するとその効果が乏しくなり、以後の加工・加熱処理において容易に結晶化が生じフィルムの加工性が劣化してしまう欠点を有する。上記に記載したようにフィルム密着性を確保するためには、フィルムの熔融濡れが必須となる。フィルムが熔融した部分すなわちフィルムの複屈折率が0.02以下である部分の厚みを5 μ m未満に規制することで、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム(ラミネート

層)の密着性を確保しつつ、加工性、耐衝撃性を高いレベルで両立することが可能となる。

さらに前記ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレートの主たる構成成分とするポリエステルが好ましく、繰り返し単位の90モル%以上がエチレンテレフタレートであることが加工性、耐衝撃性の点から望ましい。また95モル%以上とすれば、より一層の特性向上が可能なため更に望ましい。

実施の形態1で用いる樹脂フィルムの構成としては、単層、複層の如何を問わない。ただし、少なくとも2層以上から構成される複層構造の積層二軸延伸ポリエステルフィルムの場合、非ラミネート面とラミネート面の層の固有粘度差が0.01~0.5であることが、優れたラミネート特性、耐衝撃性を発現させる点からも望ましい。

複層構造のフィルムは金属板と密着する側に金属板との密着性に優れる密着層を有していてもよい。密着層としては、イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート(PET/I)など、金属板との密着性が良く、密着層の上層に含まれるポリエチレンテレフタレートと相溶性のあるものが好適である。容器外面側では、コスト面、染料添加(後記)のしやすさの点から、密着層にエポキシフェノール等のような接着剤を使用することもできる。

また、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムを複層構造とした場合は、少なくともフィルムの最上層すなわち、内容物と接する層(図1中、樹脂フィルムaの外面側①)に、ワックスが添加されていること、または、オレフィン樹脂がブレンドされていることが必要であり、経済性等の面より該フィルムの最上層のみに、ワックスが添加あるいはオレフィン樹脂がブレンドされていることが望ましい。

複層フィルムの最上層のみに、ワックスが添加あるいはオレフィン樹脂がブレンドされている場合、ワックスの添加量は、複層構造のフィルムの最上層を構成する樹脂フィルムに対して、質量比で0.10~2.0%、より好ましくは0.80~2.0%とすることで、コスト低下を実現しながら、内容物取り出し性を良好にできる。また、オレフィン樹脂のブレンド量は、複層構造のフィルムの最上層を構成する樹脂フィルムに対して、質量比で5.0~20.0%、より好ましくは10.

0～20.0%とすることで、コスト低減を表現しながら、内容物取り出し性を良好にできる。

フィルム全体の厚みとしては、特に規定するものではないが、5～60 μ mであることが望ましく、さらに好ましくは10～40 μ mである。

前記フィルムに着色顔料を添加することで、下地の金属板を隠蔽し、フィルム独自の多様な色調を付与できる。また、隠蔽性を完全とせず下地の金属光沢を利用した光輝色の付与も可能であり、優れた意匠性を得ることができる。更にフィルム表面への印刷と異なり、フィルム内に直接顔料を添加して着色しているため、容器成形工程においても色調が脱落する問題もなく、良好な外観を保持できる。また、一般的に容器成形後には塗装印刷が施されるが、着色フィルムを用いることで工程の一部を省略することができ、コストの低減、有機溶剤・二酸化炭素の発生抑制も可能となる。

添加する顔料としては、容器成形後に優れた意匠性を発揮できることが必要であり、係る観点からは、アルミニウム粉、マイカ粉、酸化チタンなどの無機系顔料や芳香族ジアミン系有機顔料を使用できる。特に芳香族ジアミン系有機顔料は着色力が強く、展延性にも富むため、容器成形後も良好な意匠性を確保できるので好適である。使用可能な芳香族ジアミン系有機顔料としては、例えば黄色のイソインドリノンイエローが挙げられ、この顔料は下地の金属光沢とのマッチングにより、容器の色を金色にすることが可能である。なお、当該顔料は、FDAに認可された安全衛生物質ではないため、容器の外側となるフィルムへの添加に制限される。

容器の内面側となるフィルムに添加可能な顔料としては、容器成形後に優れた意匠性を発揮できる観点から、ベンズイミダゾロン系有機顔料が望ましい。この顔料は着色力・展延性に富み、FDAに認可された安全衛生物質であるからである。例えば、ベンズイミダゾロンイエローを用いれば、容器の内面を金色にすることが可能である。

樹脂フィルムが2層以上の複層構造のフィルムである場合、顔料はそのうちの少なくとも1つの層に添加すればよい。樹脂フィルムが密着層を有する場合、顔料は密着層に添加してもよい。密着層のみに顔料を添加することで、着色のためのコス

トを最小限に抑えることができる。

なお、顔料の添加量については特に規定するものではないが、一般的に、樹脂フィルムに対して、質量比で、30%以上の含有量となると、隠蔽性については飽和するとともに経済的にも不利であるため、30%未満の範囲とすることが望ましい。

樹脂フィルムが複層フィルムの場合、前記顔料の添加量は、顔料を添加した樹脂フィルム層（密着層に添加した場合は密着層）に対する割合である。

一方、前記フィルムで染料を添加しても顔料添加と同様の意匠性付与が可能である。意匠性に富む金色の色調を得るためには、1:2クロム錯体とフタロシアニンを10:1の重量比で混合した染料が好適である。添加量は、前記顔料の場合と同様、30%未満が望ましい。コスト面からは、染料は顔料に代えて使用するのが好ましい。染料を容器内面側になるフィルムに添加する場合、容器内面側になるフィルムを複層フィルムとし、染料は内容物と接しない側の層に添加することが好ましい。例えば容器内面側になるフィルムを、密着層を有する複層フィルムとし、染料は密着層に添加することが好ましい。

容器には金色の外観が求められることがある。容器外面側になる樹脂フィルムに添加する顔料としてイソインドリノンイエローを使用し、容器内面側になる樹脂フィルムには、顔料としてベンズイミダゾロンイエロー又は染料としてクロム錯体とフタロシアニンを混合した染料を添加することで、容器両面が金色の意匠性に富む容器が得られる。

フィルム自体（複層フィルムを含む）の製造方法としては、特に限定されないが、例えば各ポリエステル樹脂を必要に応じて乾燥した後、単独及び／または各々を公知の熔融積層押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加等の方式によりキャストイングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。

この未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸することにより二軸延伸フィルムを得る。延伸倍率は目的とするフィルムの配向度、強度、弾性率等に応じて任意に設定することができるが、好ましくはフィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同じに延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。

次に、前記フィルムを金属板にラミネートしてラミネート金属板を製造する方法について述べる。実施の形態1では、金属板をフィルムの融点を超える温度で加熱し、その両面に該樹脂フィルムを圧着ロール（以後ラミネートロールと称す）を用いて接触させ熱融着させる方法を用いる。

ラミネート条件については、実施の形態1に規定するフィルム構造が得られるものであれば特に制限されるものではない。例えば、ラミネート開始時の温度を280℃以上とし、ラミネート時にフィルムの受ける温度履歴として、フィルムの融点以上の温度で接している時間を1～20 msecの範囲とすることが好適である。このようなラミネート条件を達成するためには、高速でのラミネートに加え接着中の冷却も必要である。ラミネート時の加圧は特に規定するものではないが、面圧として9.8～294 N/cm²（1～30 kgf/cm²）が好ましい。この値が低すぎると、融点以上であっても時間が短時間であるため十分な密着性を得難い。また、加圧が大きいとラミネート金属板の性能上は不都合がないものの、ラミネートロールにかかる力が大きく設備的な強度が必要となり装置の大型化を招くため不経済である。

金属板としては、缶用材料として広く使用されているアルミニウム板や軟鋼板等を用いることができ、特に下層が金属クロム、上層がクロム水酸化物からなる二層皮膜を形成させた表面処理鋼板（いわゆるTFS）等が最適である。

TFSの金属クロム層、クロム水酸化物層の付着量についても、特に限定されないが、加工後密着性、耐食性の観点から、何れもCr換算で、金属クロム層は70～200 mg/m²、クロム水酸化物層は10～30 mg/m²の範囲とすることが望ましい。

実施例

厚さ0.18 mm・幅977 mmの冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した鋼板を、脱脂、酸洗後、クロムめっきを行い、クロムめっき鋼板（TFS）を製造した。クロムめっきは、CrO₃、F⁻、SO₄²⁻を含むクロムめっき浴でクロムめっき、中間リンス後、CrO₃、F⁻を含む化成処理液で電解した。その際、電解条件（電流密度・電気量等）を調整して金属クロム付着量とクロム水酸化物付着量を、Cr換算

でそれぞれ 120 mg/m^2 、 15 mg/m^2 に調整した。

次いで、図 2 に示す金属帯のラミネート装置を用い、前記で得たクロムめっき鋼板 1 を金属帯加熱装置 2 で加熱し、ラミネートロール 3 で前記クロムめっき鋼板 1 の一方の面に、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムとして、表 1 及び 2 に示す各種フィルム 4 a、他方の面に、容器成形後に容器外面側となる樹脂フィルムとして各種フィルム 4 b をラミネート（熱融着）しラミネート金属帯を製造した。

ラミネートロール 3 は内部水冷式とし、ラミネート中に冷却水を強制循環し、フィルム接着中の冷却を行った。樹脂フィルムを金属板にラミネートする際に、金属板に接する界面のフィルム温度がフィルムの融点以上になる時間を $1 \sim 20 \text{ msec}$ の範囲内にした。

使用したフィルムの特性は（１）及び（２）、また以上の方法で製造したラミネート金属板、該金属板のフィルムの特性は、下記の（３）～（９）の方法により測定、評価した。

（１）緩和時間 $T1\rho$

固体 NMR の測定装置は、日本電子製スペクトロメータ JNM-GX270、日本電子製固体アンプ、MAS コントローラ NM-GSH27MU、日本電子製プローブ NM-GSH27T を用いた。測定は、 ^{13}C 核の $T1\rho$ （回転座標における縦緩和）測定を実施した。測定は、温度 24.5°C 、湿度 $50\% \text{ RH}$ 、静磁場強度 6.34 T （テスラ）下で、 ^1H 、 ^{13}C の共鳴周波数はそれぞれ 270.2 MHz 、 67.9 MHz である。ケミカルシフトの異方性の影響を消すために MAS（マジック角度回転）法を採用した。回転数は、 $3.5 \sim 3.7 \text{ kHz}$ で行った。パルス系列の条件は、 ^1H に対して 90° 、パルス幅 $4 \mu\text{sec}$ 、ロッキング磁場強度 62.5 kHz とした。 ^1H の分極を ^{13}C に移す CP（クロスポーラリゼーション）の接触時間は 1.5 msec である。また保持時間 τ としては、 0.001 、 0.5 、 0.7 、 1 、 3 、 7 、 10 、 20 、 30 、 40 、 50 msec を用いた。保持時間 τ 後の ^{13}C 磁化ベクトルの自由誘導減衰（FID）を測定した（FID 測定中 ^1H による双極子相互作用の影響を除去するために高出力カップリングを行った。なお、 S/N を向上させるため、 512 回の積算を行った）。また、パルス繰り返し時間

としては、5～15 secの間で行った。

$T1\rho$ 値は、通常下式で記述することができ、各保持時間に対して観測されたピーク強度を片対数プロットすることにより、その傾きから求めることができる。

$$I(t) = \sum (A_i) \exp(-t/T1\rho_i)$$

但し、 $A_i : T1\rho_i$ に対する成分の割合

ここでは2成分系 ($T1\rho_1$: 非晶成分、 $T1\rho_2$: 結晶成分) で解析し、下記の式を用い最小二乗法フィッティングによりその値を求めた。

$$I(t) = f_{a1} \cdot \exp(-t/T1\rho_1) + f_{a2} \cdot \exp(-t/T1\rho_2)$$

f_{a1} : $T1\rho_1$ に対する成分の割合

f_{a2} : $T1\rho_2$ に対する成分の割合

$$f_{a1} + f_{a2} = 1$$

ここで $T1\rho$ としては $T1\rho_2$ を用いる。

(2) ポリエステルの融点

ポリエステルを結晶化させ、示差走査熱量計 (パーキン・エルマー社製 DSC-2 型) により、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定した。

(3) ポリエステルフィルムの複屈折率

実施の形態に記載した方法で、偏光顕微鏡を用いてラミネート金属板の金属板を除去した後の容器内面側の樹脂フィルムの断面方向のレタデーションを測定し、フィルムの断面方向の複屈折率を求めた。

(4) 表面自由エネルギーの極性力成分 γ_{sh}

ラミネート金属板の表面に液体を滴下したときの接触角を θ 、ラミネート金属板の表面自由エネルギーの分散力成分を γ_{sd} 、極性力成分を γ_{sh} 、また液体の表面自由エネルギーを γ_l 、その分散力成分を γ_{ld} 、その極性力成分 γ_{lh} とすると、これらは次の関係を満足する。

$$\gamma_l(1+\cos\theta)/2 * (\gamma_{lh})^{1/2} = (\gamma_{sd})^{1/2} * (\gamma_{ld})^{1/2} / (\gamma_{lh})^{1/2} * (\gamma_{sh})^{1/2}$$

そこで、表面自由エネルギーが既知 (γ_l 、 γ_{lh} 、 γ_{ld} が既知) の5つの液体 (純水、グリセロール、ホルムアミド、エチエングリコール、ジメチルグリコロール) を測定物 (ラミネート金属板) の表面に滴下し、各々の液体について接触角 θ

を測定して求める（湿度：55～60%、温度20℃）。

上記式に前記5液の各々について測定した接触角 θ と各々の液体の γ_l 、 γ_{lv} 、 γ_{ld} の値を代入して、最小二乗法フィッティングで、 γ_{sh} を求める。このようにして求めた γ_{sh} が、ラミネート金属板の表面自由エネルギーの極性力成分 γ_{sh} である。

（5）内容物取り出し性

絞り成形機を用いて、ラミネート金属板を、絞り工程で、ブランク径：100mm、絞り比（成形前径／成形後径）：1.88でカップ成形した。続いて、このカップ内に、卵・肉・オートミールを均一混合させた内容物を充填し、蓋を巻締め後、レトルト処理（130℃×90分間）を行った。その後、蓋を取り外し、カップを逆さまにして内容物を取り出したときにカップ内側に残存する内容物の程度を観察し、さらに手で2、3回手で振って内容物を取り出した後にカップ内側に残存する内容物の程度を観察することにより、内容物の取り出し易さの程度を評価した。

（評点について）

- ◎：カップをさかさまにただけで（手で振ることなく）内容物が取り出せ、取り出し後のカップ内面に付着物が無い状態のもの。
- ：カップをさかさまにただけではカップ内側に内容物が残存するが、手で2、3回振るとカップ内面に付着物が無い状態になるもの。
- ×：手で2、3回振っても内容物の取出しが困難なもの。

（6）成形性

ラミネート金属板にワックス塗布後、直径179mmの円板を打ち抜き、絞り比1.80で浅絞り缶を得た。次いで、この絞りカップに対し、絞り比2.20及び2.90で再絞り加工を行った。この後、常法に従いドローミング成形を行った後、トリミングし、次いでネックインーフランジ加工を施し深絞り缶を成形した。このようにして得た深絞り缶のネックイン部に着目し、フィルムの損傷程度を目視観察した。

（評点について）

- ◎：成形後フィルムに損傷なく、フィルム白化も認められない。

○：成形可能であるが、フィルム白化が認められる。

×：缶が破損し、成形不可能。

(7) 密着性

上記(6)で成形可能であった缶に対し、缶胴部よりピール試験用のサンプル(幅15mm×長さ120mm)を切り出した。切り出したサンプルの長辺側端部からフィルムを一部剥離し、引張試験機で剥離した部分のフィルムを、フィルムが剥離されたクロムめっき鋼板とは反対方向(角度:180°)に開き、引張速度30mm/minでピール試験を行い、幅15mmあたりの密着力を評価した。なお、密着力測定対象面は、缶内面側とした。

(評点について)

◎：1.47N/15mm以上(0.15kgf/15mm以上)。

○：0.98N/15mm以上、1.47N/15mm未満(0.10kgf/15mm以上、0.15kgf/15mm未満)。

×：0.98N/15mm未満(0.10kgf/15mm未満)。

(8) 耐衝撃性

上記(6)で成形可能であった缶に対し、水を満中し、各試験について10個ずつを高さ1.25mから塩ビタイル床面へ落とした後、電極と金属缶に6Vの電圧をかけて3秒後の電流値を読み取り、10缶測定後の平均値を求めた。

(評点について)

◎：0.01mA未満。

○：0.01mA以上、0.1mA未満。

×：0.1mA以上。

(9) 意匠性

上記(6)で成形可能であった缶の内外面を肉眼で観察し、十分な意匠性が得られているかどうかを評価した。

(評点)

◎：均一な色調が得られ、下地の金属板の色調も完全に隠蔽されており、美しい仕上がりとなっている状態。

○：ほぼ均一な色調が得られ、下地の金属板の色調も概ね隠蔽されているため、補

修のための塗装が必要のない状態。

×：色調にムラがあり、下地の金属板の色調が隠蔽されていない部分があるため、意匠性を確保するためには補修塗装が必要な状態。

ラミネートした樹脂フィルム内容及びラミネート金属板について、測定、評価した結果を表1～3に記載した。表1～3に示すように、実施の形態1の範囲の発明例は、内容物取り出し性、成形性が良好であり、さらに密着性、意匠性も良好である。本発明例のうち、表面自由エネルギーの極性力成分 γ_{sh} が $2.0 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 以下のものは内容物取り出し性がより良好性である。これに対し、本発明の範囲を外れる比較例は、内容物取り出し性、成形性のいずれかが不良である。

表1における1)～7)は以下の通りである。

- 1) PET：ポリエチレンテレフタレート（二軸延伸フィルム）
- 2) PP：ポリプロピレン
- 3) イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート（共重合比率12mol%）
- 4) 変性PP：無水マレイン酸変性ポリプロピレン
- 5) ステアリルスチアレイ：ステアリン酸エステル（C18-C18）
- 6) マイカ粉は、着色剤と樹脂接着剤を均一にその表面にコーティング後、加熱・硬化させたものを使用。アルミニウム粉は鱗片状アルミニウム粉を使用。
- 7) 複層フィルムの場合、添加量は上層に対する割合。

表2における1)、3)、6)は表1に同じである。

表1

No.	容器成形後に内面側に相当する面										
	フィルム種類	γ_s^h (10^{-3} N/m)	フィルム厚み (μ m)	フィルム融点 ($^{\circ}$ C)	密着層	T1 ρ (msec)	ワックス又はオレフィン種類	添加量 ⁷⁾ (mass%)	種類	添加顔料/染料	添加量 (mass%)
発明例1	PET ¹⁾	4.0	15	255	無し	220	カルナウハ [*]	0.50	ペンシイミタゾロンイロ [*]	母層	10
発明例2	PET	2.5	15	255	無し	220	カルナウハ [*]	0.70	ペンシイミタゾロンイロ [*]	母層	10
発明例3	PET	1.5	15	255	無し	220	カルナウハ [*]	0.80	ペンシイミタゾロンイロ [*]	母層	10
発明例4	PET	1.8	15	255	無し	220	ステアリスチン ⁶⁾	1.00	ペンシイミタゾロンイロ [*]	母層	10
発明例5	PET	1.5	15	255	無し	400	カルナウハ [*]	0.80	ペンシイミタゾロンイロ [*]	母層	10
発明例6	PET	1.5	15	255	無し	120	カルナウハ [*]	0.80	ペンシイミタゾロンイロ [*]	母層	10
発明例7	二層PET	1.8	密着層/上層 2/13	255	PET/1(12) ³⁾	220	ポリエチレン	12.0	ペンシイミタゾロンイロ [*]	密着層	15
発明例8	PET	3.5	15	255	無し	220	ポリエチレン	8.0	ペンシイミタゾロンイロ [*]	母層	10
発明例9	PET	1.5	15	255	無し	220	カルナウハ [*]	0.80	ペンシイミタゾロンイロ [*]	母層	10
発明例10	PET	1.5	15	255	無し	220	カルナウハ [*]	0.80	ペンシイミタゾロンイロ [*]	母層	10
発明例11	二層PET	1.5	密着層/上層 2/13	255	PET/1(12)	220	カルナウハ [*]	0.80	ペンシイミタゾロンイロ [*]	密着層	15
発明例12	三層PET	1.5	密着層/中間層/上層 2/11/2	255	PET/1(12)	220	カルナウハ [*] (上層)	0.80	ペンシイミタゾロンイロ [*]	密着層	15
発明例13	二層PET	1.2	下層/上層 11/2	255	無し	220	カルナウハ [*] (上層)	1.00	ペンシイミタゾロンイロ [*]	密着層	15
発明例14	PET	1.5	15	255	無し	220	カルナウハ [*]	0.80	二酸化チタン	母層	20
発明例15	PET	1.5	15	255	無し	220	カルナウハ [*]	0.80	マイカ粉+7H ₂ Oニウム粉 ⁶⁾	母層	15
発明例16	PET	1.5	15	255	無し	220	カルナウハ [*]	0.80	ペンシイミタゾロンイロ [*]	密着層	10
比較例1	PET	7.0	15	255	無し	220	-	-	ペンシイミタゾロンイロ [*]	母層	10
比較例2	PET	6.0	15	255	無し	220	カルナウハ [*]	0.05	ペンシイミタゾロンイロ [*]	母層	10
比較例3	二層PP ²⁾	0.3	密着層/上層 5/15	160	変性PP ⁴⁾	-	-	-	ペンシイミタゾロンイロ [*]	密着層	10

表 2

No.	容器成形後に外面側に相当する面						ラミネート 開始温度 (°C)	融点以上 の時間 (msec)	ラミネート後フィルムの 複屈折率0.02以下の 層厚み(μm)	
	フィルム 種類	フィルム厚み (μm)	フィルム融点 (°C)	密着層	T1ρ (msec)	添加顔料/染料				
						種類				添加した フィルム層 (mass%)
発明例1	PET ¹⁾	0.8(密着層)/15	255	IPキジフェール	220	1:2φM錯体+フタロシアニン	密着層	5	2	
発明例2	PET	0.8(密着層)/15	255	IPキジフェール	220	1:2φM錯体+フタロシアニン	密着層	5	2	
発明例3	PET	0.8(密着層)/15	255	IPキジフェール	220	1:2φM錯体+フタロシアニン	密着層	5	2	
発明例4	PET	0.8(密着層)/15	255	IPキジフェール	220	1:2φM錯体+フタロシアニン	密着層	5	2	
発明例5	PET	0.8(密着層)/15	255	IPキジフェール	400	1:2φM錯体+フタロシアニン	密着層	5	2	
発明例6	PET	0.8(密着層)/15	255	IPキジフェール	120	1:2φM錯体+フタロシアニン	密着層	5	2	
発明例7	PET	0.8(密着層)/15	255	IPキジフェール	220	1:2φM錯体+フタロシアニン	密着層	5	4	
発明例8	PET	0.8(密着層)/15	255	IPキジフェール	220	1:2φM錯体+フタロシアニン	密着層	5	2	
発明例9	PET	0.8(密着層)/15	255	IPキジフェール	220	1:2φM錯体+フタロシアニン	密着層	5	4	
発明例10	PET	0.8(密着層)/15	255	IPキジフェール	220	1:2φM錯体+フタロシアニン	密着層	5	8	
発明例11	二層PET	2.0(密着層)/13	255	PET/(12) ³⁾	220	ベンズイミダゾリンイロ-	密着層	10	3	
発明例12	PET	0.8(密着層)/15	255	IPキジフェール	220	1:2φM錯体+フタロシアニン	密着層	5	4	
発明例13	PET	0.8(密着層)/15	255	IPキジフェール	220	1:2φM錯体+フタロシアニン	密着層	5	2	
発明例14	PET	0.8(密着層)/15	255	IPキジフェール	220	1:2φM錯体+フタロシアニン	密着層	5	2	
発明例15	二層PET	0.8(密着層)/15	255	PET/(12)	220	マイカ粉+アルミニウム粉 ⁶⁾	密着層	5	2	
発明例16	二層PET	2.0(密着層)/13	255	PET/(12)	220	インドリンイロ-	密着層	10	2	
比較例1	PET	0.8(密着層)/15	255	IPキジフェール	220	1:2φM錯体+フタロシアニン	密着層	5	2	
比較例2	PET	0.8(密着層)/15	255	IPキジフェール	220	1:2φM錯体+フタロシアニン	密着層	5	2	
比較例3	PET	0.8(密着層)/15	225	IPキジフェール	100	1:2φM錯体+フタロシアニン	密着層	5	17	

表3

No.	内容物 取り出し性	成形性	密着性	耐衝撃性	意匠性	
					内面	外面
発明例1	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例2	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例3	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例4	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例5	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例6	◎	○	○	○	◎	◎
発明例7	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例8	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例9	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例10	◎	○	◎	◎	◎	◎
発明例11	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例12	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例13	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例14	◎	◎	◎	◎	◎	◎
発明例15	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例16	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	×	◎	◎	◎	◎	◎
比較例2	×	◎	◎	◎	◎	◎
比較例3	◎	×	-	-	-	-

実施の形態 2

本発明者らは、その構成単位の 93 モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエステルからなり、X線回折測定により得られる (100) 面の結晶サイズ λ が 6.0 nm 以下である二軸延伸ポリエステルフィルムにワックス成分を添加することにより、成形性、加工後密着性、内容物取出し性および味特性に優れ、さらに品質安定性にも優れたフィルムラミネート金属板が得られることを見出した。すなわち、実施の形態 2 の要旨は以下のとおりである。

(1)ポリエステルの構成単位の 93 モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、且つX線回折測定により得られる (100) 面の結晶サイズ λ が 6.0 nm 以下である二軸延伸ポリエステルフィルムを樹脂フィルムA、また前記二軸延伸ポリエステルフィルムであって、さらに質量比で樹脂に対して 0.1~2.0% のワックス成分を含有するポリエステルフィルムを樹脂フィルムBとしたとき、容器成形後に容器内面側になる金属板の表面に樹脂フィルムB、容器外面側になる面に樹脂フィルムAをラミネートしたことを特徴とする容器用フィルムラミネート鋼板。

(2)ワックス成分として、カルナウバろう若しくはステアリン酸エステルを含有することを特徴とする前記(1)に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(3)ラミネート後の樹脂フィルムA、樹脂フィルムBの複屈折率が 0.02 以下である領域が、金属板との接触界面からフィルム厚み方向に 5 μ m 未満であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(4)ポリエステルの構成単位の 96 モル%以上がエチレンテレフタレート単位であることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(5)樹脂フィルムA、樹脂フィルムBの面配向係数が 0.150 以下であることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(6)樹脂フィルムA、樹脂フィルムBのポリエステルの融点が 246℃以上、280℃以下であることを特徴とする前記(1)~(5)のいずれかに記載のラミネート金属板。

(7) 樹脂フィルムBが少なくとも2層以上から構成され、該樹脂フィルムBは内容物と接する最上層にのみ、質量比で樹脂に対して0.1～2.0%のワックス成分を含有することを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

以下、実施の形態2について詳細に説明する。

実施の形態2ではフィルム(樹脂フィルムA、樹脂フィルムB)にポリエステルフィルムを使用し、ポリエステルはその構成単位の93モル%以上がエチレンテレフタレート単位である。レトルト処理等の熱処理の後で味特性を良好にする点で、エチレンテレフタレート単位が93モル%以上であることが必要であり、96モル%以上であると金属缶に飲料を長期充填しても味特性が良好であるのでより好ましく、98モル%以上であることがさらに好ましい。なお、実施の形態2で味特性が良好とは、缶の内容物の香り成分がフィルムに吸着したりフィルムからの溶出物によって内容物の風味がそこなわれない程度をいう。

また、味特性を損ねない範囲で他のジカルボン酸成分、グリコール成分を共重合してもよく、ジカルボン酸成分としては、例えば、ジフェニルカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を挙げることができる。

一方、グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の指環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。

また、実施の形態2の効果を阻害しない限りにおいて、トリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合してもよい。

実施の形態2で用いるポリエステルに少量含有される成分としては、ジエチレン

グリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、セバシン酸、ダイマー酸などがある。

実施の形態2では、上記ポリマを2種以上ブレンドして使用してもかまわない。実施の形態2で用いるフィルムは特性を大きく損ねない範囲でイソフタル酸を共重合しても良いが、経時での耐衝撃性、味特性低下の点から、イソフタル酸を含有しないポリエステルであることが好ましい。

実施の形態2で用いるフィルムは、構成単位の93モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエステルを二軸延伸化することが必要である。二軸延伸の方法としては、同時二軸延伸、逐次二軸延伸のいずれであってもよい。二軸延伸フィルムは、ラミネート性の点、すなわち、ラミネート時に多少の温度のばらつきがあっても、ラミネート後の成形性・耐衝撃性の変動を低減し、より安定して良好な成形性と耐衝撃性を得ることができる点から、X線回折測定により得られる(100)面の結晶サイズ λ が6.0nm以下であることが必要であり、好ましくは4.5nm以下である。4.5nm以下でも結晶サイズ λ はより小さい方が好ましい。現時点で入手可能なフィルムの結晶サイズ λ は3.5nm以上であり、本発明者等は、この結晶サイズまでのフィルムについてラミネート性が良好であることを確認した。(100)面の結晶サイズ λ が6.0nmを超えるとラミネート性が不十分であり、成形性・耐衝撃性の変動が大きくなる。ここで(100)面の結晶サイズ λ は、反射X線回折によりscherrerの式を用いて求められる。

6.0nm以下の(100)面の結晶サイズは、フィルムを構成するポリマーや、添加物、さらに延伸条件、熱処理条件等により決定され、これらの条件を適切な条件に設定することにより達成できる。例えば、熱処理温度を低くしたり、熱処理時間を短くしたりすることが良いが、フィルムに要求される特性を満たす範囲でなければならない。

実施の形態2で用いるフィルムは、よりラミネート性、味特性を向上させる点からポリエステルの固有粘度が0.50dl/g以上が好ましく、さらに好ましくは0.60dl/g以上、特に好ましくは0.63dl/g以上である。固有粘度が0.50dl/g未満ではオリゴマの溶出などにより味特性が悪化するため好まし

くない。

また、実施の形態2では、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム（樹脂フィルムB）が、質量比で樹脂に対して0.1～2.0%のワックス成分を含有するポリエステルフィルムであることを規定する。添加物としてワックス成分を含有させる理由は、①フィルムの表面エネルギーを低下させることと、②フィルム表面への潤滑性付与である。①の効果によってフィルムに内容物が密着し難くなり、②の効果によってフィルム表面の摩擦係数を低下させることでもって内容物の取出し性を飛躍的に向上させることが可能となる。

0.1%以上に限定した理由は、0.1%未満となると、上記の①、②の効果が乏しくなり、内容物の取出し性が劣るためである。また、2.0%以下に限定した理由は、2.0%を超えると内容物取出し性がほぼ飽和してしまい特段の効果が得られないとともに、フィルム成膜技術的にも困難な領域であり生産性に乏しくコスト高を招いてしまうためである。

添加するワックス成分としては、有機・無機滑剤が使用可能であるが、脂肪酸エステル等の有機滑剤が望ましく、なかでも植物ろうの一つであって天然ワックスであるカルナウバろう（主成分： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$ であり、この他種々脂肪族とアルコールからなる成分も含有する。）、あるいは、ステアリン酸エステルは上記の①、②効果が大きく、かつ分子構造上当該フィルムへの添加が容易であるため好適である。なお、前記したワックスを含有するポリエステルフィルムは、ポリエステルに所定量のワックスを配合した後、通常の成膜法により製造できる。

なお、以上の効果は、ワックス成分をフィルム表面に塗布することによって得られない。食品缶詰等は、内容物充填後に殺菌のためレトルト処理を施すが、その際表面に予め塗布されたワックスが内容物に吸収されてしまうからである。本発明のようにフィルム内に添加した場合、レトルト処理の間に徐々にワックスが表面に濃化するためすべてが内容物に吸収されることなく、もって前記した効果を確実に発現することが可能となる。

また、金属板上にラミネートされた後の該フィルムの構造としては、複屈折率が

0.02以下である領域を、金属板との接触界面からフィルム厚み方向に5 μ m未満とすることが望ましい。ラミネート金属板の製造は、フィルムを熱せられた金属板に接触させ圧着することで金属板界面のフィルム樹脂を熔融させ金属板に濡れさせることでフィルムとの接着を行うのが通常である。従って、フィルムと金属板との密着性を確保するためにはフィルムが熔融していることが必要であり、必然的にラミネート後の金属板と接する部分のフィルム複屈折率は低下することとなる。実施の形態2に規定するようにこの部分のフィルム複屈折率が0.02以下であれば、ラミネート時のフィルム熔融濡れが十分であることを示し、従って優れた密着性を確保することが可能となる。ポリエステル樹脂の複屈折率は、実施の形態1と同じ方法で測定される。

また、上記に示す複屈折率が0.02以下の部分の厚みは、金属板との接触界面からフィルム厚み方向へ5 μ m未満の領域にすることが望ましい。この理由は以下のとおりである。

実施の形態2で規定するフィルムは(100)面の結晶サイズを制御することにより優れた加工性を有するが、フィルムが完全熔融すると結晶構造が崩れるため、以後の加工・加熱処理において容易に結晶化が生じフィルムの加工性が劣化してしまう。一方、上記に示すようにフィルム密着性を確保するためには、フィルムの熔融濡れが必須となる。そこで、本発明者らが鋭意検討した結果、フィルムが熔融した部分すなわちフィルムの複屈折率が0.02以下である部分の厚みを5 μ m未満に規制することで密着性を確保しつつ、加工性・耐衝撃性を高いレベルで両立することが可能となる。

さらに実施の形態2で用いるフィルムは、面配向係数が、0.150以下であることが金属板のラミネート性やその後の成形性、耐衝撃性を良好とする点で好ましいが、特により一層ラミネート性を良好とする点で、0.145以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.140以下である。面配向係数が高すぎるとラミネート性のみならず成形性をも悪化させる。そのため缶成形後の味特性も低下する。

また本発明で用いるポリエステルの融点は、好ましくは246℃以上、280℃以下、さらに好ましくは250℃以上、275℃以下である。融点が246℃未満

であると耐熱性が低下し好ましくないことがある。また融点が280℃を超えるとラミネート性、成形性が悪化し好ましくないことがある。

実施の形態2で用いる二軸延伸ポリエステルフィルムの構成としては、単層、複層の如何を問わない。複層構造とした場合は、内容物と接するフィルム（樹脂フィルムB）の最上層にワックスが添加されていることが必要であり、経済性等の面よりフィルムの最上層にのみワックスが添加されていることが望ましい。

フィルムの厚さは、金属にラミネートした後の成形性、金属に対する被覆性、耐衝撃性、味特性の点で、3～50 μ mであることが好ましく、さらに好ましくは8～30 μ mである。

フィルム自体（積層フィルムを含む）の製造方法としては、特に限定されないが、例えば各ポリエステルを必要に応じて乾燥した後、単独及び／または各々を公知の熔融積層押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加等の方式によりキャストイングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。

この未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸することにより二軸延伸フィルムを得る。延伸倍率は目的とするフィルムの配向度、強度、弾性率等に応じて任意に設定することができるが、好ましくはフィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同じに延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。

次に、これらのフィルムを金属板にラミネートするときの製造法について述べる。本発明では、金属板をフィルムの融点を超える温度で加熱し、その両面に該樹脂フィルムを圧着ロール（以後ラミネートロールと称す）を用いて接触させ熱融着させる方法を用いる。

ラミネート条件については、実施の形態2に規定するフィルム構造が得られるものであれば特に制限されるものではない。例えば、ラミネート開始時の温度を280℃以上とし、ラミネート時にフィルムの受ける温度履歴として、フィルムの融点以上の温度で接してる時間を1～20msecの範囲とすることが好適である。このようなラミネート条件を達成するためには、高速でのラミネートに加え接着中の冷却も必要である。ラミネート時の加圧は特に規定するものではないが、面圧とし

て $1 \sim 30 \text{ kgf/cm}^2$ が好ましい。この値が低すぎると、融点以上であっても時間が短時間であるため十分な密着性を得難い。また加圧が大きいとラミネート金属板の性能上は不都合がないものの、ラミネートロールにかかる力が大きく設備的な強度が必要となり装置の大型化を招くため不経済である。

金属板としては、缶用材料として広く使用されているアルミニウム板や軟鋼板等を用いることができ、特に下層が金属クロム、上層がクロム水酸化物からなる二層皮膜を形成させた表面処理鋼板（いわゆるTFS）等が最適である。

TFSの金属クロム層、クロム水酸化物層の付着量についても、特に限定されないが、加工後密着性・耐食性の観点から、何れもCr換算で、金属クロム層は $70 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 、クロム水酸化物層は $10 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ の範囲とすることが望ましい。

実施例

厚さ 0.18 mm ・幅 977 mm の冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した鋼板を、脱脂、酸洗後、クロムめっきを行い、クロムめっき鋼板を製造した。クロムめっきは、 CrO_3 、 F^- 、 SO_4^{2-} を含むクロムめっき浴でクロムめっき、中間リンス後、 CrO_3 、 F^- を含む化成処理液で電解した。その際、電解条件（電流密度・電気量等）を調整して金属クロム付着量とクロム水酸化物付着量を調整した。

次いで、図2に示す金属帯のラミネート装置を用い、前記で得たクロムめっき鋼板1を金属帯加熱装置2で加熱し、ラミネートロール3で前記クロムめっき鋼帯1の一方の面に、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム（樹脂フィルムB）として、表4に示す各種フィルム4a、他方の面に、容器成形後に容器外面側となる樹脂フィルム（樹脂フィルムA）として各種フィルム4bをラミネート（熱融着）しラミネート金属帯を製造した。容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム4aは、容器外面側になる樹脂フィルム4bにワックスを添加したものを使用した。ラミネートした樹脂フィルムの内容を表1に記載する。ラミネートロール3は内部水冷式とし、ラミネート中に冷却水を強制循環し、フィルム接着中の冷却を行った。

なお、使用した二軸延伸ポリエステルフィルムの特性は、下記の（1）～（4）

の方法により、また、以上の方法で製造したラミネート金属板の特性は、下記の（５）～（１０）の方法により、測定、評価した。（１）、（２）はラミネート前の原板フィルムの特性である。（２）の特性はラミネート後も変わらない。

（１）結晶サイズ χ

（１００）面の結晶サイズは χ を反射X線回折により、scherrer の式を用いて求めた。ここで測定X線波長は 0.15418 nm （ $\text{CuK}\alpha$ ）であり、（１００）面の回折はブラッグ角約 12.7° に観測された。

（２）ポリエステルの融点

ポリエステルを結晶化させ、示差走査熱量計（パーキン・エルマー社製DSC-2型）により、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定した。

（３）面配向係数

ナトリウムD線（波長 589 nm ）を光源として、アッペ屈折計を用いて、長手方向、幅方向、厚み方向の屈折率（それぞれ N_x 、 N_y 、 N_z ）を測定し、面配向係数 f_n を、 $f_n = (N_x + N_y) / 2 - N_z$ で計算して求めた。なお、測定は、ラミネート後の金属板の任意の位置：１０箇所について行い、その平均値を面配向係数とした。

（４）ポリエステルフィルムの複屈折率

偏光顕微鏡を用いてラミネート金属板の金属板を除去した後のフィルムの断面方向のレタデーションを測定し、フィルムの断面方向の複屈折率を求めた。

（５）内容物取り出し性

絞り成形機を用いて、ラミネート金属板を、絞り工程で、ブランク径： 100 mm 、絞り比（成形前径／成形後径）： 1.88 でカップ成形した。続いて、このカップ内に、卵・肉・オートミールを均一混合させた内容物を充填し、蓋を巻締め後、レトルト処理（ $130^\circ\text{C} \times 90$ 分間）を行った。その後、蓋を取り外し、カップを逆さまにして２、３回手で振って内容物を取り出した後にカップ内側に残存する内容物の程度を観察することにより、内容物の取り出し易さの程度を評価した。

（評点について）

◎：内容物の取り出しが容易であり、取り出し後のカップ内面に付着物が無い状態。

○：手で振るだけでは内容物の取出しが困難であるが、スプーン等により容易に取り出すことができ、取り出し後のカップ内面に付着物がほとんど無い状態。

×：手で振るだけでは内容物の取り出しが困難であり、スプーン等で掻き出さないと内容物が取り出せず、取り出し後のカップ内面に多くの付着物が認められる状態。

(6) 成形性

ラミネート金属板にワックス塗布後、直径179mmの円板を打ち抜き、絞り比1.60で浅絞り缶を得た。次いで、この絞りカップに対し、絞り比2.10及び2.80で再絞り加工を行った。その後、常法に従いドーミング成形を行った後、トリミングし、次いでネックインーフランジ加工を施し深絞り缶を成形した。このようにして得た深絞り缶のネックイン部に着目し、フィルムの損傷程度を目視観察した。

(評点について)

◎：成形後フィルムに損傷なく、フィルム剥離も認められない。

○：成形可能であるが、フィルム剥離が認められる。

×：缶が破胴し、成形不可能。

(7) 密着性

上記(6)で成形可能であった缶に対し、缶胴部よりピール試験用のサンプル(幅15mm×長さ120mm)を切り出した。切り出したサンプルの長辺側端部からフィルムを一部剥離し、引張試験機で剥離した部分のフィルムを、フィルムが剥離されたクロムめっき鋼板とは反対方向(角度：180°)に開き、引張速度30mm/minでピール試験を行い、密着力を評価した。なお、密着力測定対象面は、缶内面側とした。

(評点について)

◎：1.47N/15mm以上(0.15kgf/15mm以上)。

○：0.98N/15mm以上、1.47N/15mm未満(0.10kgf/15mm以上、0.15kgf/15mm未満)。

×：0.98N/15mm未満(0.10kgf/15mm未満)。

(8) 耐衝撃性

上記(6)で成形可能であった缶に対し、水を満中し、各試験について10個ず

つを高さ1.25mから塩ビタイル床面へ落とした後、電極と金属缶に6Vの電圧をかけて3秒後の電流値を読み取り、10缶測定後の平均値を求めた。

(評点について)

◎: 0.01mA未満。

○: 0.01mA以上、0.1mA未満。

×: 0.1mA以上。

(9) 品質安定性

上記(8)耐衝撃性について、測定値の標準偏差を求め、変動係数を、標準偏差/測定値×100(%)から算出し、以下のように評価した。

(評点について)

○: 10%未満。

×: 10%以上。

(10) 味特性

上記(6)で成形可能であった缶に120℃×30分のレトルト処理を行った後、香料水溶液d-リモネン25ppm水溶液を350ml充填し、40℃密封後45日放置し、その後開封して官能検査によって、臭気の変化を以下の基準で評価した。

◎: 臭気にまったく変化がみられない。

○: 臭気にほとんど変化はみられない。

△: 臭気にやや変化がみられる。

×: 臭気に変化が大きくみられる。

評価結果を表5に記載した。表4及び表5に示すように、実施の形態2の発明例は、いずれも品質安定性に優れ良好な特性を示した。

本発明例において、ワックス成分としてカルナウバろう若しくはステアリン酸エステルを含有するものは内容物取り出し性がより優れる。フィルムの複屈折率の値が0.02以下である領域が金属板との接触界面から厚さが5μm未満であると成形性がより優れる。

これに対し、実施の形態2の範囲を外れる比較例は、内容物取り出し性、味特性が不良であり、または品質安定性が劣っていた。

表4における1)－4)は以下の通りである。

- 1) P E T : ポリエチレンテレフタレート
- 2) PET/1(12) : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート
(数字は共重合%)
- 3) ステアリルステアレイ : ステアリン酸エステル (C 1 8－C 1 8)
- 4) ワックスは容器内面側になる樹脂フィルムのみ添加

表 4

区 分	原 板 フ ィ ル ム						ラミネート後フィルムの 複屈折率0.02以下 の層厚み (μm)		
	フィルム	エチレン テレフタレート単位 (モル%)	ワックス ⁴⁾		フィルム 厚み (μm)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)		結晶サイズ x (nm)	面配向 係数
			種類	添加量 (質量%)					
発明例1	PET ¹⁾	98	カルナウバ	0.50	15	255	5.1	0.126	2
発明例2	PET	97	カルナウバ	0.75	15	253	4.8	0.116	2
発明例3	PET	95	カルナウバ	0.10	15	251	4.3	0.114	2
発明例4	PET	98	カルナウバ	1.50	15	255	3.6	0.126	2
発明例5	PET	98	ステアリルステアレイ ³⁾	0.50	15	255	4.2	0.145	2
発明例6	PET	98	ステアリルステアレイ	0.75	15	255	4.5	0.129	2
発明例7	PET	98	シリコーン	1.50	15	255	4.6	0.132	2
発明例8	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	4.6	0.122	2
発明例9	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	5.2	0.135	2
発明例10	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	4.7	0.135	2
発明例11	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	4.1	0.135	2
発明例12	PET	98	カルナウバ	0.50	25	255	3.7	0.135	2
発明例13	PET	97	カルナウバ	0.50	12	251	4.8	0.148	2
発明例14	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	5.0	0.147	4
発明例15	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	5.2	0.138	1
発明例16	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	4.9	0.148	8
発明例17	二層PET	98	カルナウバ (上層のみ添加)	0.50	1(上層)/14(下層)	255	4.6	0.135	2
発明例18	二層PET	98	カルナウバ (上層のみ添加)	0.75	3(上層)/12(下層)	255	4.6	0.135	2
発明例19	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	4.8	0.152	2
比較例1	PET	98	—	—	15	255	4.1	0.145	2
比較例2	PET	98	カルナウバ	0.05	15	255	4.6	0.148	2
比較例3	PET	98	ステアリルステアレイ	0.05	15	255	4.2	0.135	2
比較例4	PET/1(12) ²⁾	87	カルナウバ	0.50	15	229	3.9	0.135	2
比較例5	PET	89	カルナウバ	0.50	15	230	4.0	0.142	2
比較例6	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	7.0	0.132	2

表 5

区 分	評 価 結 果					
	内容物 取り出し性	成形性	密着性	耐衝撃性	品質安定性	味特性
発明例 1	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 2	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 3	○	◎	◎	◎	○	○
発明例 4	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 5	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 6	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 7	○	◎	◎	◎	○	○
発明例 8	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 9	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 10	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 11	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 12	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 13	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 14	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 15	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 16	◎	○	◎	◎	○	○
発明例 17	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 18	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 19	◎	○	◎	◎	○	○
比較例 1	×	◎	◎	◎	○	○
比較例 2	×	◎	◎	◎	○	○
比較例 3	×	◎	◎	◎	○	○
比較例 4	◎	◎	○	○	○	△
比較例 5	◎	◎	○	○	○	△
比較例 6	◎	◎	◎	◎	×	○

実施の形態 3

本発明者らは、エチレンテレフタレートの主成分とするポリエステルを二軸延伸し特定のX線回折測定により得られる結晶配向パラメータRが 2.0×10^{-2} 以上である二軸延伸ポリエステルフィルムにワックス成分を添加することにより、成形性、加工後密着性、内容物取出し性および味特性に優れ、さらに品質安定性にも優れたフィルムラミネート金属板が得られることを見出した。すなわち、実施の形態3の要旨は以下のとおりである。

(1) ポリエステルの構成単位の93モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、且つX線回折測定により得られる結晶配向パラメータRが 2.0×10^{-2} 以上である二軸延伸ポリエステルフィルムを樹脂フィルムA、また前記二軸延伸ポリエステルフィルムであって、さらに質量比で樹脂に対して0.1~2.0%のワックス成分を含有するポリエステルフィルムを樹脂フィルムBとしたとき、容器成形後に容器内面側になる金属板の表面に樹脂フィルムB、容器外面側になる面に樹脂フィルムAをラミネートしたことを特徴とする容器用フィルムラミネート金属板。

(2) ワックス成分として、カルナウバろう若しくはステアリン酸エステルを含有することを特徴とする前記(1)に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(3) ラミネート後の樹脂フィルムA、樹脂フィルムBの複屈折率が0.02以下である領域が金属板との接触界面からフィルム厚み方向に5 μ m未満であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(4) ポリエステルがポリエステル構成成分としてイソフタル酸を含有しないことを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(5) 樹脂フィルムA、樹脂フィルムBが、質量比で、樹脂に対して酸化防止剤を0.0001~1%含有することを特徴とする前記(1)~(4)にいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(6) 樹脂フィルムA、樹脂フィルムBの密度が1.400g/cm³以下であることを特徴とする前記(1)~(5)のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(7) 樹脂フィルムBが少なくとも2層以上から構成され、該樹脂フィルムBは内容物と接する最上層にのみ、質量比で樹脂に対して0.1～2.0%のワックス成分を含有することを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

以下、実施の形態3について詳細に説明する。

実施の形態3ではフィルム(樹脂フィルムA、樹脂フィルムB)にポリエステルフィルムを使用し、ポリエステルはその構成単位の93モル%以上がエチレンテレフタレート単位である。レトルト処理等の熱処理の後で味特性を良好にする点でエチレンテレフタレート単位が93モル%以上であることが必要であり、96モル%以上であると金属缶に飲料を長期充填しても味特性が良好であるのでより好ましい。味特性が厳しい用途では98モル%以上であることが好ましい。

なお、実施の形態3で味特性が良好とは、缶の内容物の香り成分がフィルムに吸着したりフィルムからの溶出物によって内容物の風味がそこなわれない程度をいう。

また、味特性を損ねない範囲で他のジカルボン酸成分、グリコール成分を共重合してもよく、ジカルボン酸成分としては、例えば、ジフェニルカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を挙げることができる。

一方、グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の指環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。

また、実施の形態3の効果を阻害しない限りにおいて、トリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合してもよい。

実施の形態3で用いるポリエステルに少量含有される成分としては、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、セバシン酸、ダイマー酸などがある。

実施の形態3では、上記ポリマを2種以上ブレンドして使用してもかまわない。実施の形態3で用いるフィルムは特性を大きく損ねない範囲でイソフタル酸を共重合しても良いが、経時での耐衝撃性、味特性低下の点から、イソフタル酸を含有しないポリエステルであることが好ましい。

実施の形態3で用いるフィルムは構成単位の93モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエステルを二軸延伸化することが必要である。二軸延伸の方法としては、同時二軸延伸、逐次二軸延伸のいずれであってもよい。二軸延伸フィルムはラミネート性の点、すなわち、ラミネート時に多少の温度のばらつきがあっても、ラミネート後の成形性・耐衝撃性の変動を低減し、より安定して良好な成形性と耐衝撃性を得ることができる点から、X線回折測定により得られる結晶配向パラメータRが 2.0×10^{-2} 以上であることが必要であり、好ましくは 2.5×10^{-2} 以上、より好ましくは 3.0×10^{-2} 以上、特に好ましくは 4.0×10^{-2} 以上である。現時点で入手可能なフィルムのパラメータRは50以下であり、本発明者等はこのパラメータRまでのフィルムについてラミネート性が良好であることを確認した。結晶配向パラメータRが 2.0×10^{-2} 未満の場合、ラミネート性が不十分であり、成形性・耐衝撃性の変動が大きくなる。

ここで、結晶配向パラメータRは反射X線回折により得られる(1 - 1 0)面と(1 0 0)面の強度比により算出される値である。 2.0×10^{-2} 以上の結晶配向パラメータは、フィルムを構成するポリマーや、添加物、さらに延伸条件、熱処理条件により決定され、これらの条件を適切な条件にすることにより達成できる。例えば、延伸温度の高温化、低延伸倍率化、さらには熱処理温度の短時間化等により達成できるが、フィルムに要求される特性を満たす範囲でなければならない。ここで熱処理時間は好ましくは6 sec以下、さらに好ましくは5 sec以下である。

また、実施の形態3では、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム（樹脂フィルムB）が、質量比で、樹脂に対して0.1～2.0%のワックス成分を含有す

るポリエステルフィルムであることを規定する。添加物としてワックス成分を含有させる理由は、①フィルムの表面エネルギーを低下させることと、②フィルム表面への潤滑性付与である。①の効果によってフィルムに内容物が密着し難くなり、②の効果によってフィルム表面の摩擦係数を低下させることでもって内容物の取出し性を飛躍的に向上させることが可能となる。

0.1%以上に限定した理由は、0.1%未満となると、上記の①、②の効果が乏しくなり、内容物の取出し性が劣るためである。また、2.0%以下に限定した理由は、2.0%を超えると内容物取出し性がほぼ飽和してしまい特段の効果が得られないとともに、フィルム成膜技術的にも困難な領域であり生産性に乏しくコスト高を招いてしまうためである。

また、添加するワックス成分としては、有機・無機滑剤が使用可能であるが、脂肪酸エステル等の有機滑剤が望ましく、なかでも植物ろうの一つであって天然ワックスであるカルナウバろう（主成分： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$ であり、この他種々脂肪族とアルコールからなる成分も含有する。）あるいは、ステアリン酸エステルは上記の①、②効果が大きく、かつ分子構造上当該フィルムへの添加が容易であるため好適である。なお、前記したワックスを含有するポリエステルフィルムは、ポリエステルに所定量のワックスを配合した後、通常の成膜法により製造できる。

なお、以上の効果は、ワックス成分をフィルム表面に塗布することによっては得られない。食品缶詰等は、内容物充填後に殺菌のためレトルト処理を施すが、その際表面に予め塗布されたワックスが内容物に吸収されてしまうからである。実施の形態3のようにフィルム内に添加した場合、レトルト処理の間に徐々にワックスが表面に濃化するためすべてが内容物に吸収されることなく、もって前記した効果を確実に発現することが可能となる。

また、金属板上にラミネートされた後の該フィルムの構造としては、複屈折率が0.02以下である領域を、金属板との接触界面からフィルム厚み方向に5 μm 未満とすることが望ましい。ラミネート金属板の製造は、フィルムを熱せられた金属板に接触させ圧着することで金属板界面のフィルム樹脂を熔融させ金属板に濡れさ

せることでフィルムとの接着を行うのが通常である。従って、フィルムと金属板との密着性を確保するためにはフィルムが溶融していることが必要であり、必然的にラミネート後の金属板と接する部分のフィルム複屈折率は低下することとなる。本発明に規定するようにこの部分のフィルム複屈折率が0.02以下であれば、ラミネート時のフィルム溶融濡れが十分であることを示し、従って優れた密着性を確保することが可能となる。

また、上記に示す複屈折率が0.02以下の部分の厚みは、金属板との接触界面からフィルム厚み方向へ5 μm 未満の領域に限定することが望ましい。この理由は以下のとおりである。

本発明で示すフィルムは結晶配向パラメーターRを制御することにより優れた加工性を有するが、フィルムが完全溶融すると結晶構造が崩れるため、以後の加工・加熱処理において容易に結晶化が生じフィルムの加工性が劣化してしまう。

しかし、上記に示すようにフィルム密着性を確保するためには、フィルムの溶融濡れが必須となる。そこで、本発明者らが鋭意検討した結果、フィルムが溶融した部分すなわちフィルムの複屈折率が0.02以下である部分の厚みを5 μm 未満に規制することで密着性を確保しつつ、加工性・耐衝撃性を高いレベルで両立することが可能となる。

実施の形態3で用いるフィルムにおいては、公知の酸化防止剤を質量比で樹脂に対して0.0001～1%添加することが耐衝撃性を向上させる点から好ましく、さらに好ましくは0.001～1%である。また、特性を損ねない範囲でジエチレングリコールをポリマ製造時に添加してもよい。

また、該フィルムの密度は1.400 g/cm^3 以下であることがより成形性を向上させる点から好ましく、より好ましくは1.399 g/cm^3 以下、さらに好ましくは1.398 g/cm^3 以下である。

実施の形態3で用いる二軸延伸ポリエステルフィルムの構成としては、単層、複層の如何を問わない。複層構造とした場合は、内容物と接するフィルム（樹脂フィルムB）の最上層にワックスが添加されていることが必要であり、経済性等の面よりフィルムの最上層にのみワックスが添加されていることが望ましい。

フィルムの厚さは、金属にラミネートした後の成形性、金属に対する被覆性、耐衝撃性、味特性の点で、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $8 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

フィルム自体（積層フィルムを含む）の製造方法としては、特に限定されないが、例えば各ポリエステルを必要に応じて乾燥した後、単独及び／または各々を公知の溶融積層押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加等の方式によりキャストイングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。

この未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸することにより二軸延伸フィルムを得る。延伸倍率は目的とするフィルムの配向度、強度、弾性率等に応じて任意に設定することができるが、好ましくはフィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同じに延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。

次に、これらのフィルムを金属板にラミネートするときの製造法について述べる。本発明では、金属板をフィルムの融点を超える温度で加熱し、その両面に該樹脂フィルムを圧着ロール（以後ラミネートロールと称す）を用いて接触させ熱融着させる方法を用いる。

ラミネート条件については、実施の形態3に規定するフィルム構造が得られるものであれば特に制限されるものではない。例えば、ラミネート開始時の温度を 280°C 以上とし、ラミネート時にフィルムの受ける温度履歴として、フィルムの融点以上の温度で接してる時間を $1 \sim 20 \text{ m s e c}$ の範囲とすることが好適である。このようなラミネート条件を達成するためには、高速でのラミネートに加え接着中の冷却も必要である。ラミネート時の加圧は特に規定するものではないが、面圧として $1 \sim 30 \text{ k g f / c m}^2$ が好ましい。この値が低すぎると、融点以上であっても時間が短時間であるため十分な密着性を得難い。また、加圧が大きいとラミネート金属板の性能上は不都合がないものの、ラミネートロールにかかる力が大きく設備的な強度が必要となり装置の大型化を招くため不経済である。

金属板としては、缶用材料として広く使用されているアルミニウム板や軟鋼板等を用いることができ、特に下層が金属クロム、上層がクロム水酸化物からなる二層

皮膜を形成させた表面処理鋼板（いわゆるT F S）等が最適である。

T F Sの金属クロム層、クロム水酸化物層の付着量についても、特に限定されないが、加工後密着性・耐食性の観点から、何れもC r換算で、金属クロム層は70～200mg/m²、クロム水酸化物層は10～30mg/m²の範囲とすることが望ましい。

実施例

厚さ0.18mm・幅977mmの冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した鋼板を、脱脂、酸洗後、クロムめっきを行い、クロムめっき鋼板を製造した。クロムめっきは、C r O₃、F⁻、S O₄²⁻を含むクロムめっき浴でクロムめっき、中間リンス後、C r O₃、F⁻を含む化成処理液で電解した。その際、電解条件（電流密度・電気量等）を調整して金属クロム付着量とクロム水酸化物付着量を調整した。

次いで、図2に示す金属帯のラミネート装置を用い、前記で得たクロムめっき鋼板1を金属帯加熱装置2で加熱し、ラミネートロール3で前記クロムめっき鋼帯1の一方の面に、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム（樹脂フィルムB）として、表1に示す各種フィルム4a、他方の面に、容器成形後に容器外面側となる樹脂フィルム（樹脂フィルムA）として各種フィルム4bをラミネート（熱融着）しラミネート金属帯を製造した。容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム4aは、容器外面側になる樹脂フィルム4bにワックスを添加したものを使用した。ラミネートした樹脂フィルムの内容を表6に記載する。ラミネートロール3は内部水冷式とし、ラミネート中に冷却水を強制循環し、フィルム接着中の冷却を行った。

なお、使用した二軸延伸ポリエステルフィルムの特性は、下記の（1）～（3）の方法により、また、以上の方法で製造したラミネート金属板の特性は、下記の（4）～（9）の方法により、測定、評価した。（1）、（2）はラミネート前の原板フィルムの特性である。

（1）結晶配向パラメーターR

反射X線回折測定により得られた（1 -1 0）面と（1 0 0）面の強度を用いて、下記式に従い、結晶配向パラメーターRを求めた。ここで、測定X線波長は、0.15418nmである。（1 -1 0）面の回折はブラッグ角度約11.3°

に、また (1 0 0) 面の回折はブック角度約 12.7° に観測された。

$$R = H/h + 0.015$$

ただし、

H: (1 -1 0) 面の回折ピーク強度値

h: (1 0 0) 面の回折ピーク強度値

(2) フィルムの密度

フィルムの密度は、水-臭化ナトリウム水溶液系で密度勾配法により求めた。

(3) ポリエステルフィルムの複屈折率

偏光顕微鏡を用いてラミネート金属板の金属板を除去した後のフィルムの断面方向のレタデーションを測定し、フィルムの断面方向の複屈折率を求めた。

(4) 内容物取り出し性

絞り成形機を用いて、ラミネート金属板を、絞り工程で、ブランク径: 100 mm、絞り比 (成形前径/成形後径): 1.88 でカップ成形した。続いて、このカップ内に、卵・肉・オートミールを均一混合させた内容物を充填し、蓋を巻締め後、レトルト処理 ($130^\circ\text{C} \times 90$ 分間) を行った。その後、蓋を取り外し、カップを逆さまにして2、3回手で振って内容物を取り出した後にカップ内側に残存する内容物の程度を観察することにより、内容物の取り出し易さの程度を評価した。

(評点について)

◎: 内容物の取り出しが容易であり、取り出し後のカップ内面に付着物が無い状態。

○: 手で振るだけでは内容物の取出しが困難であるが、スプーン等により容易に取り出すことができ、取り出し後のカップ内面に付着物がほとんど無い状態。

×: 手で振るだけでは内容物の取り出しが困難であり、スプーン等で掻き出さないと内容物が取り出せず、取り出し後のカップ内面に多くの付着物が認められる状態。

(5) 成形性

ラミネート金属板にワックス塗布後、直径179 mmの円板を打ち抜き、絞り比1.60で浅絞り缶を得た。次いで、この絞りカップに対し、絞り比2.10及び2.80で再絞り加工を行った。この後、常法に従いドローミング成形を行った後、トリミングし、次いでネックインーフランジ加工を施し深絞り缶を成形した。この

ようにして得た深絞り缶のネックイン部に着目し、フィルムの損傷程度を目視観察した。

(評点について)

◎：成形後フィルムに損傷なく、フィルム剥離も認められない。

○：成形可能であるが、フィルム剥離が認められる。

×：缶が破損し、成形不可能。

(6) 密着性

上記(5)で成形可能であった缶に対し、缶胴部よりピール試験用のサンプル(幅15mm×長さ120mm)を切り出した。切り出したサンプルの長辺側端部からフィルムを一部剥離し、引張試験機で剥離した部分のフィルムを、フィルムが剥離されたクロムめっき鋼板とは反対方向(角度：180°)に開き、引張速度30mm/minでピール試験を行い、密着力を評価した。なお、密着力測定対象面は、缶内面側とした。

(評点について)

◎：1.47N/15mm以上(0.15kgf/15mm以上)。

○：0.98N/15mm以上、1.47N/15mm未満(0.10kgf/15mm以上、0.15kgf/15mm未満)。

×：0.98N/15mm未満(0.10kgf/15mm未満)。

(7) 耐衝撃性

上記(5)で成形可能であった缶に対し、水を満中し、各試験について10個ずつを高さ1.25mから塩ビタイル床面へ落とした後、電極と金属缶に6Vの電圧をかけて3秒後の電流値を読み取り、10缶測定後の平均値を求めた。

(評点について)

◎：0.01mA未満。

○：0.01mA以上、0.1mA未満。

×：0.1mA以上。

(8) 品質安定性

上記(7)耐衝撃性について、測定値の標準偏差を求め、変動係数を、標準偏差/測定値×100(%)から算出し、以下のように評価した。

(評点について)

○：10%未満。

×：10%以上。

(9) 味特性

上記(5)で成形可能であった缶に120℃×30分のレトルト処理を行った後、香料水溶液d-リモネン25ppm水溶液を350ml充填し、40℃密封後45日放置し、その後開封して官能検査によって、臭気の変化を以下の基準で評価した。

○：臭気にほとんど変化は見られない。

△：臭気にやや変化が見られる。

×：臭気に変化が大きく見られる。

評価結果を表7に記載した。表6及び表7に示すように、実施の形態3の発明例は、いずれも品質安定性に優れ良好な特性を示した。

表6における1) - 4) は以下を示す。

1) PET：ポリエチレンテレフタレート

2) PET/1(12)：イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート

(数字は共重合%)

3) ステアリルステアレイ：ステアリン酸エステル(C18-C18)

4) ワックスは容器内面側になる樹脂フィルムのみ添加

本発明例において、ワックス成分としてカルナウバろう若しくはステアリン酸エステルを含有するものは内容物取り出し性がより優れる。フィルムの複屈折率の値が0.02以下である領域が金属板との接触界面から厚さが5μm未満であると成形性がより優れる。

これに対し、実施の形態3の範囲を外れる比較例は、内容物取り出し性または味特性が不良であり、または品質安定性が劣っていた。

表6

区分	原 板 フ ィ ル ム							ラミネート後フィルムの 複屈折率0.02以下の層厚み (μm)
	フィルム	エチレン テレフタレート単位 (モル%)	ワックス ⁴⁾ 種類		添加量 (質量%)	フィルム 厚み (μm)	結晶配向 パラメータR ($\times 10^{-2}$)	密度 (g/cm^3)
発明例1	PET ¹⁾	98	カルナウバ		0.50	15	24.9	1.394
発明例2	PET	97	カルナウバ		0.75	15	32.8	1.394
発明例3	PET	95	カルナウバ		0.10	15	21.0	1.394
発明例4	PET	98	カルナウバ		1.50	15	31.2	1.394
発明例5	PET	98	ステアリルスステアレイ ³⁾		0.50	15	46.0	1.394
発明例6	PET	98	ステアリルスステアレイ		0.75	15	42.1	1.394
発明例7	PET	98	シリコーン		1.50	15	26.4	1.394
発明例8	PET	98	カルナウバ		0.50	15	49.1	1.394
発明例9	PET	98	カルナウバ		0.50	15	24.9	1.394
発明例10	PET	98	カルナウバ		0.50	15	24.9	1.391
発明例11	PET	98	カルナウバ		0.50	15	24.9	1.391
発明例12	PET	98	カルナウバ		0.50	25	24.9	1.391
発明例13	PET	97	カルナウバ		0.50	12	32.8	1.391
発明例14	PET	98	カルナウバ		0.50	15	21.0	1.391
発明例15	PET	98	カルナウバ		0.50	15	31.2	1.391
発明例16	PET	98	カルナウバ		0.50	15	46.0	1.391
発明例17	二層PET	98	カルナウバ (上層のみ添加)		0.50	1(上層)/14(下層)	24.9	1.394
発明例18	二層PET	98	カルナウバ (上層のみ添加)		0.75	3(上層)/12(下層)	24.9	1.391
比較例1	PET	98	—		—	15	32.8	1.394
比較例2	PET	98	カルナウバ		0.05	15	21.0	1.394
比較例3	PET	98	ステアリルスステアレイ		0.05	15	31.2	1.394
比較例4	PET/(12) ²⁾	87	カルナウバ		0.50	15	46.0	1.391
比較例5	PET	89	カルナウバ		0.50	15	24.9	1.391
比較例6	PET	98	カルナウバ		0.50	15	17.2	1.391

表 7

区 分	評 価 結 果					
	内容物 取り出し性	成形性	密着性	耐衝撃性	品質安定性	味特性
発明例 1	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 2	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 3	○	◎	◎	◎	○	○
発明例 4	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 5	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 6	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 7	○	◎	◎	◎	○	○
発明例 8	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 9	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 10	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 11	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 12	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 13	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 14	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 15	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 16	◎	○	◎	◎	○	○
発明例 17	◎	◎	◎	◎	○	○
発明例 18	◎	◎	◎	◎	○	○
比較例 1	×	◎	◎	◎	○	○
比較例 2	×	◎	◎	◎	○	○
比較例 3	×	◎	◎	◎	○	○
比較例 4	◎	◎	○	○	○	△
比較例 5	◎	◎	○	○	○	△
比較例 6	◎	◎	◎	◎	×	○

実施の形態 4

本発明者らは、イソフタル酸成分を実質的に含有せずにフィルム構造を高度に制御した二軸延伸ポリエステル樹脂フィルムにワックス成分を添加することにより、この目的が達成されることを見出した。すなわち、実施の形態 4 の要旨は以下のとおりである。

(1) 融点が 240～300℃、カルボキシル末端基が 10～50 当量/トン、酸成分として実質的にイソフタル酸成分を含有しない二軸延伸ポリエステルフィルムを樹脂フィルム A、また前記二軸延伸ポリエステル樹脂フィルムであって、さらに質量比で樹脂に対して 0.10～2.0% のワックス成分を含有する樹脂フィルムを樹脂フィルム B としたとき、容器成形後に容器内面側になる金属板の表面に樹脂フィルム B、容器外面側になる金属板の表面に樹脂フィルム A をラミネートしたことを特徴とする容器用フィルムラミネート金属板。

(2) ワックス成分として、カルナウバろう若しくはステアリン酸エステルを含有することを特徴とする前記 (1) に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(3) ラミネート後の樹脂フィルム A、樹脂フィルム B の複屈折率が 0.02 以下である領域が金属板との接触界面からフィルム厚み方向に 5 μ m 未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(4) 樹脂フィルム A、樹脂フィルム B を構成するポリエステル単位の 95 質量%以上がエチレンテレフタレート単位および/またはエチレンナフタレート単位であることを特徴とする前記 (1)～(3) のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(5) ラミネートした樹脂フィルム A、樹脂フィルム B の厚さ方向屈折率が 1.500 以上であることを特徴とする前記 (1)～(4) のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(6) 樹脂フィルム A、樹脂フィルム B の固体高分解能 NMR による構造解析におけるカルボニル部の緩和時間が 270 msec 以上であることを特徴とする前記 (1)～(5) のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(7) 樹脂フィルム B が少なくとも 2 層以上から構成され、該樹脂フィルム B は内

容物と接する最上層にのみ、質量比で樹脂に対して0.10～2.0%のワックス成分を含有することを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

以下、実施の形態4について詳細に説明する。

実施の形態4ではフィルム(樹脂フィルムA、樹脂フィルムB)にポリエステルフィルムを使用し、ポリエステルは、DSCにおける融点(融解ピーク温度)が240～300℃であることが、味特性を良好とする点で必要であるが、好ましくは、融点が245～300℃、特に好ましくは融点が246～300℃であることが望ましい。なお、実施の形態4において、味特性が良好とは、缶の内容物の香り成分のフィルムへの吸着あるいはフィルムからの溶出物によって内容物の風味がそこなわれない程度をいう。

さらに実施の形態4で用いるフィルムは、金属板との密着性、レトルト後の味特性を良好とする点でポリエステルのカルボキシル末端基量が10～5.0当量/トンであることが必要である。カルボキシル末端基は極性を有するので、この量が増加すると密着性は良好となるが、内容物の香味成分を吸着しやすくなり味特性が劣るようになる。カルボキシル末端基量が10当量/トン未満では良好な密着性を得ることができず、50当量/トンを越えると味特性が劣化する。ポリエステルのカルボキシル末端基量が15～48当量/トン、特に好ましくは15～45当量/トンであると長期保存性に優れるので望ましい。

実施の形態4で用いるポリエステルは、酸成分として実質的にイソフタル酸成分を含有しないことが必要であるが、レトルト後の味特性を良好とする点、製缶工程での摩耗粉の発生を抑制する点で、エチレンテレフタレートおよび/またはエチレンナフタレートを主たる構成成分とすることが好ましい。なお、実質的にイソフタル酸を含有しないとは、不可避免的に不純物として混入するもの以外に、意図的にイソフタル酸を含有させないことをいう。

フィルム中に含まれる重合度が不十分な低分子量成分は、飲料等の内容物中へ溶出しやすいため、味特性を劣化させる。ポリエステル中に実質的にイソフタル酸成

分を含有しないことによって、フィルム中の重合度が不十分な低分子量成分が減少するので、内容物中に溶出する低分子量成分が減少し、味特性の劣化が防止される。

エチレンテレフタレートおよび／またはエチレンナフタレートを主たる構成成分とするポリエステルとは、ポリエステルの95質量%以上がエチレンテレフタレートおよび／またはエチレンナフタレートを構成成分とするポリエステルである。97質量%以上であると金属缶に内容物を長期充填しても味特性が良好であるのでさらに好ましい。

一方、味特性を損ねない範囲で他のジカルボン酸成分、グリコール成分を共重合させてもよく、ジカルボン酸成分としては、例えば、ジフェニルカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を挙げることができる。

一方、グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の指環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。

また、実施の形態4の効果を阻害しない限りにおいて、トリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合してもよい。

本発明で用いるポリエステルの少量含有される成分としては、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、セバシン酸、ダイマー酸などがあるが、味特性が厳しい用途ではジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。

また、実施の形態4では、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム（樹脂フィルムB）が、さらに質量比で樹脂に対して0.10～2.0%のワックス成分を含有することを規定する。添加物としてワックス成分を含有させる理由は、①フィ

ルムの表面エネルギーを低下させることと、㉔フィルム表面への潤滑性付与である。①の効果によってフィルムに内容物が密着し難くなり、②の効果によってフィルム表面の摩擦係数を低下させることでもって内容物の取出し性を飛躍的に向上させることが可能となる。

0.10%以上に限定した理由は、0.10%未満となると、上記の①、②の効果が乏しくなり、内容物の取出し性が劣るためである。また、2.0%以下に限定した理由は、2.0%を超えると内容物取出し性がほぼ飽和してしまい特段の効果が得られないとともに、フィルム成膜技術的にも困難な領域であり生産性に乏しくコスト高を招いてしまうためである。

また、添加するワックス成分としては、有機・無機滑剤が使用可能であるが、脂肪酸エステル等の有機滑剤が望ましく、なかでも植物ろうの一つであって天然ワックスであるカルナウバろう（主成分： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$ であり、この他種々脂肪族とアルコールからなる成分も含有する。）あるいは、ステアリン酸エステルは上記の①、②効果が大きく、かつ分子構造上当該フィルムへの添加が容易であるため好適である。なお、前記したワックスを含有するポリエステルフィルムは、ポリエステルに所定量のワックスを配合した後、通常の成膜法により製造できる。

なお、以上の効果は、ワックス成分をフィルム表面に塗布することによっては得られない。食品缶詰等は、内容物充填後に殺菌のためレトルト処理を施すが、その際表面に予め塗布されたワックスが内容物に吸収されてしまうからである。実施の形態4のようにフィルム内に添加した場合、レトルト処理の間に徐々にワックスが表面に濃化するためすべてが内容物に吸収されることなく、もって前記した効果を確実に発現することが可能となる。

また、金属板上にラミネートされた後の該フィルムの構造としては、複屈折率が0.02以下である領域を、金属板との接触界面からフィルム厚み方向に5 μm 未満とすることが望ましい。ラミネート金属板の製造は、フィルムを熱せられた金属板に接触させ圧着することで金属板界面のフィルム樹脂を溶融させ金属板に濡れさせることでフィルムとの接着を行うのが通常である。従って、フィルムと金属板と

の密着性を確保するためにはフィルムが溶融していることが必要であり、必然的にラミネート後の金属板と接する部分のフィルム複屈折率は低下することとなる。

実施の形態4に規定するようにこの部分のフィルム複屈折率が0.02以下であれば、ラミネート時のフィルム溶融濡れが十分であることを示し、従って優れた密着性を確保することが可能となる。

また、上記に示す複屈折率が0.02以下の部分の厚みは、金属板との接触界面からフィルム厚み方向へ5 μ m未満の領域に限定することが望ましい。この理由は以下のとおりである。

実施の形態4で使用するフィルムは固体高分解能NMRによる構造解析におけるカルボニル部の緩和時間 $T_1\rho$ で表現される分子運動性が低いという特徴を有し、以って優れた成形性・耐衝撃性を有するが、フィルムが完全溶融するとその効果が乏しくなり、以後の加工・加熱処理において容易に結晶化が生じフィルムの成形性が劣化してしまう欠点を有する。

しかし、上記に示すようにフィルム密着性を確保するためには、フィルムの溶融濡れが必須となる。本発明者らが鋭意検討した結果によると、フィルムが溶融した部分すなわちフィルムの複屈折率が0.02以下である部分の厚みを5 μ m未満に規制することで、密着性を確保しつつ、成形性・耐衝撃性を高いレベルで両立することが可能となる。

実施の形態4で用いるフィルムは、耐熱性、味特性の点で、ポリエステルを二軸延伸化することが必要である。二軸延伸の方法としては、同時二軸延伸、逐次二軸延伸のいずれであってもよいが、延伸条件、熱処理条件を特定し、フィルムの厚さ方向の屈折率が1.500以上とすることが、ラミネート性、絞り成形性を良好とする点で好ましい。さらに、厚さ方向屈折率が1.510以上、特に1.520以上であると、ラミネート時に多少の温度のばらつきがあっても、ラミネート後のフィルムの面配向係数を成形性、耐衝撃性を両立させる上で必要な面配向係数の範囲に制御することが可能となるので好ましい。

また、実施の形態4で用いる二軸延伸ポリエステルフィルムは、製缶工程で絞り成形後に200～300℃程度の熱履歴を受けた後にネック部を加工する際の成形

性向上の点で固体高分解能NMRによる構造解析におけるカルボニル部の緩和時間 $T1\rho$ が 270ms 以上であることが好ましい。

さらに、実施の形態4で用いるフィルムは、ネック部を加工する際の成形性向上の点でポリエステル熱結晶化パラメータ ΔTcg (昇温熱結晶化温度－ガラス転移温度) が 60℃以上150℃以下が好ましく、特に好ましくは70℃以上150℃以下である。このような熱結晶性を付与する方法としては、触媒、分子量、ジエチレングリコールの含有量をコントロールすることにより達成しうる。

実施の形態4で用いる二軸延伸ポリエステルフイルムの構成としては、単層、複層の如何を問わない。複層構造とした場合は、内容物と接するフィルム(樹脂フィルムB)の最上層にワックスが添加されていることが必要であり、経済性等の面よりフィルムの最上層にのみワックスが添加されていることが望ましい。フィルムの厚さは、金属にラミネートした後の成形性、金属に対する被覆性、耐衝撃性、味特性の点で、3～50 μ mであることが好ましく、さらに好ましくは8～30 μ mである。

フィルム自体(積層フィルムを含む)の製造方法としては、特に限定されないが、例えば各ポリエステルの必要に応じて乾燥した後、単独及び／または各々を公知の溶融積層押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加等の方式によりキャストイングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。

この未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸することにより二軸延伸フィルムを得る。延伸倍率は目的とするフィルムの配向度、強度、弾性率等に応じて任意に設定することができるが、好ましくはフィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同じに延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。

次に、これらのフィルムを金属板にラミネートするときの製造法について述べる。本発明では、金属板をフィルムの融点を超える温度で加熱し、その両面に該樹脂フィルムを圧着ロール(以後ラミネートロールと称す)を用いて接触させラミネート(熱融着)させる方法を用いる。

ラミネート条件については、実施の形態4に規定するフィルム構造が得られるも

のであれば特に制限されるものではない。例えば、ラミネート開始時の温度を280℃以上とし、ラミネート時にフィルムの受ける温度履歴として、フィルムの融点以上の温度になる時間を1～20 msecの範囲とすることが好適である。このようなラミネート条件を達成するためには、高速でのラミネートに加え接着中の冷却も必要である。ラミネート時の加圧は特に規定するものではないが、面圧として1～30 kgf/cm²が好ましい。この値が低すぎると、融点以上であっても時間が短時間であるため十分な密着性を得難い。また、加圧が大きいとラミネート金属板の性能上は不都合がないものの、ラミネートロールにかかる力が大きく設備的な強度が必要となり装置の大型化を招くため不経済である。

金属板としては、缶用材料として広く使用されているアルミニウム板や軟鋼板等を用いることができ、特に下層が金属クロム、上層がクロム水酸化物からなる二層皮膜を形成させた表面処理鋼板（いわゆるTFS）等が最適である。TFSの金属クロム層、クロム水酸化物層の付着量についても、特に限定されないが、加工後密着性・耐食性の観点から、何れもCr換算で、金属クロム層は70～200 mg/m²、クロム水酸化物層は10～30 mg/m²の範囲とすることが望ましい。

実施例

厚さ0.18 mm・幅977 mmの冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した鋼板を、脱脂、酸洗後、クロムめっきを行い、クロムめっき鋼板を製造した。クロムめっきは、CrO₃、F⁻、SO₄²⁻を含むクロムめっき浴でクロムめっき、中間リンス後、CrO₃、F⁻を含む化成処理液で電解した。その際、電解条件（電流密度・電気量等）を調整して金属クロム付着量を120 mg/m²、およびクロム水酸化物付着量を15 mg/m²に調整した。

次いで、図2に示す金属帯のラミネート装置を用い、前記で得たクロムめっき鋼板1を金属帯加熱装置2で加熱し、ラミネートロール3で前記クロムめっき鋼板1の一方の面に、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム（樹脂フィルムB）として、表1に示す各種フィルム4a、他方の面に、容器成形後に容器外面側となる樹脂フィルム（樹脂フィルムA）として各種フィルム4bをラミネート（熱融着）しラミネート金属帯を製造した。容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム4a

は、容器外面側になる樹脂フィルム4bにソックスを添加したものを使用した。ラミネートした樹脂フィルムの内容を表8に記載する。ラミネートロール3は内部水冷式とし、ラミネート中に冷却水を強制循環し、フィルム接着中の冷却を行った。

なお、使用した二軸延伸ポリエステルフィルムの特性は、下記の(1)～(5)、また、以上の方法で製造したラミネート金属板の特性は、下記の(6)～(10)の方法により、測定、評価した。(1)～(4)はラミネート前の原板フィルムの特性である。(1)、(3)および(4)の特性はラミネート後も変わらない。

(1) ポリエステルのカルボキシル末端基量

ポリエステルをオークレゾール/クロロホルム(質量比7/3)に90～100℃で20分の条件で溶解し、アルカリで電位差滴定を行い求めた。

(2) フィルムの厚さ方向屈折率

ナトリウムD線(波長589nm)を光源として、アッペ屈折計を用いて測定した。

(3) ポリエステルの融点

熱結晶化パラメータポリエステルを乾燥、溶融後急冷し、示差走査熱量計(パーキン・エルマー社製DSC-2型)により、16℃/minの昇温速度で測定した。

(4) 固体高分解能NMRによる緩和時間 $T_{1\rho}$

固体NMRの測定装置は、日本電子製スペクトロメータJNM-GX270、日本電子製固体アンプ、MASコントローラNM-GSH27MU、日本電子製プローブNM-GSH27Tを用いた。測定は、 ^{13}C 核の $T_{1\rho}$ (回転座標における縦緩和)測定を実施した。測定は、温度24.5℃、湿度50%RH、静磁場強度6.34T(テスラ)下で、 ^1H 、 ^{13}C の共鳴周波数はそれぞれ270.2MHz、67.9MHzである。ケミカルシフトの異方性の影響を消すためにMAS(マジック角度回転)法を採用した。回転数は、3.5～3.7kHzで行った。パルス系列の条件は、 ^1H に対して90°、パルス幅4 μsec 、ロッキング磁場強度62.5kHzとした。 ^1H の分極を ^{13}C に移すCP(クロスポーラリゼーション)の接触時間は1.5msecである。また保持時間 τ としては、0.001、0.5、0.7、1、3、7、10、20、30、40、50msecを用いた。保持

時間 τ 後の ^{13}C 磁化ベクトルの自由誘導減衰 (FID) を測定した (FID 測定中 ^1H による双極子相互作用の影響を除去するために高出力カップリングを行った。なお、S/N を向上させるため、512 回の積算を行った)。また、パルス繰り返し時間としては、5 ~ 15 sec の間で行った。

$T1\rho$ 値は、通常 $I(t) = \sum (A_i) \exp(-t/T1\rho_i)$ で記述することができ、各保持時間に対して観測されたピーク強度を片対数プロットすることにより、その傾きからもとめることができる。ただし、 $A_i : T1\rho_i$ に対する成分の割合である。

ここでは 2 成分系 ($T1\rho_1$: 非晶成分、 $T1\rho_2$: 結晶成分) で解析し、下記の式を用い最小 2 乗法フィッティングによりその値を求めた。

$$I(t) = fa1 \cdot \exp(-t/T1\rho_1) + fa2 \cdot \exp(-t/T1\rho_2)$$

fa1: $T1\rho_1$ に対する成分の割合

fa2: $T1\rho_2$ に対する成分の割合

$$fa1 + fa2 = 1$$

ここで $T1\rho$ としては $T1\rho_2$ を用いる。

(5) ポリエステルフィルムの複屈折率

偏光顕微鏡を用いてラミネート金属板の金属板を除去した後のフィルムの断面方向のレタデーションを測定し、フィルムの断面方向の複屈折率を求めた。

(6) 内容物取り出し性

絞り成形機を用いて、ラミネート金属板を、絞り工程で、ブランク径: 100 mm、絞り比 (成形前径/成形後径): 1.88 でカップ成形した。続いて、このカップ内に、卵・肉・オートミールを均一混合させた内容物を充填し、蓋を巻締め後、レトルト処理 (130℃×90 分間) を行った。その後、蓋を取り外し、カップを逆さまにして 2、3 回手で振って内容物を取り出した後にカップ内側に残存する内容物の程度を観察することにより、内容物の取り出し易さの程度を評価した。

(評点について)

◎: 内容物の取り出しが容易であり、取り出し後のカップ内面に付着物が無状態。

○: 手で振るだけでは内容物の取出しが困難であるが、スプーン等により容易に取

り出すことができ、取り出し後のカップ内面に付着物がほとんど無い状態。

×：手で振るだけでは内容物の取り出しが困難であり、スプーン等で掻き出さないと内容物が取り出せず、取り出し後のカップ内面に多くの付着物が認められる状態。

(7) 成形性

ラミネート金属板にワックス塗布後、直径179mmの円板を打ち抜き、絞り比1.60で浅絞り缶を得た。次いで、この絞りカップに対し、絞り比2.10及び2.80で再絞り加工を行った。その後、常法に従いドローミング成形を行った後、トリミングし、次いでネックインーフランジ加工を施し深絞り缶を成形した。このようにして得た深絞り缶のネックイン部に着目し、フィルムの損傷程度を目視観察した。

(評点について)

◎：成形後フィルムに損傷なく、フィルム剥離も認められない。

○：成形可能であるが、フィルム剥離が認められる。

×：缶が破損し、成形不可能。

(8) 密着性

上記(7)で成形可能であった缶に対し、缶胴部よりピール試験用のサンプル(幅15mm×長さ120mm)を切り出した。切り出したサンプルの長辺側端部からフィルムを一部剥離し、引張試験機で剥離した部分のフィルムを、フィルムが剥離されたクロムめっき鋼板とは反対方向(角度：180°)に開き、引張速度30mm/minでピール試験を行い、密着力を評価した。なお、密着力測定対象面は、缶内面側とした。

(評点について)

◎：1.47N/15mm以上(0.15kgf/15mm以上)。

○：0.98N/15mm以上、1.47N/15mm未満(0.10kgf/15mm以上、0.15kgf/15mm未満)。

×：0.98N/15mm未満(0.10kgf/15mm未満)。

(9) 耐衝撃性

上記(7)で成形可能であった缶に対し、水を満中し、各試験について10個ずつを高さ1.25mから塩ビタイル床面へ落とした後、電極と金属缶に6Vの電圧

をかけて3秒後の電流値を読み取り、10回測定後の平均値を求めた。

(評点について)

◎: 0.01mA未満。

○: 0.01mA以上、0.1mA未満。

×: 0.1mA以上。

(10) 味特性

上記(7)で成形可能であった缶に120℃×30分のレトルト処理を行った後、香料水溶液d-リモネン25ppm水溶液を350ml充填し、40℃密封後45日放置し、その後開封して官能検査によって、臭気の変化を以下の基準で評価した。

○: 臭気にほとんど変化は見られない。

△: 臭気にやや変化が見られる。

×: 臭気に変化が大きく見られる。

評価結果を表9に記載した。表8および表9に示すように、実施の形態4の発明例は、いずれも内容物取り出し性、成形性、密着性、耐衝撃性及び味特性が良好な特性を示した。表8における1)～4)は以下を示す。

1) PET: ポリエチレンテレフタレート

2) PET/1(12): イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート
(数字は共重合%)

3) ステアリルステアレイ: ステアリン酸エステル(C18-C18)

4) ワックスは容器内面側になる樹脂フィルムのみ添加

本発明例において、ワックス成分としてカルナウバろう若しくはステアリン酸エステルを含有するものは内容物取り出し性がより優れる。フィルムの複屈折率の値が0.02以下である領域が金属板との接触界面から厚さが5μm未満であると成形性がより優れる。緩和時間T_{1ρ}が270msec以上であると、成形性がより優れる。フィルムを構成するポリエステル単位の95質量%以上がエチレンテレフタレート単位であると、耐衝撃性、味特性がより優れている。

これに対し、実施の形態4の範囲を外れる比較例は、内容物取り出し性、味特性、成形性の少なくとも1つが不良であった。

表 8

区分	フィルム	エポキシ レゾール単位 比率(質量%)	原 板 フ ィ ル ム		フィルム厚さ (μm)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)	カルボキシル基 当量 (当量/%)	厚さ方向 屈折率	NMR 緩和時間 (msec)	ラミネート後フィルム の複屈折率0.02以下の 層厚さ (μm)
			ワックス ¹⁾ 種類	添加量 (質量%)						
発明例1	PET ¹⁾	98	カルナウバ	0.50	15	255	33	1.521	310	2
発明例2	PET	97	カルナウバ	0.75	15	253	33	1.511	290	2
発明例3	PET	95	カルナウバ	0.10	15	251	31	1.528	310	2
発明例4	PET	98	カルナウバ	1.50	15	255	33	1.518	280	2
発明例5	PET	98	ステアリスステアレイ ²⁾	0.50	15	255	31	1.537	370	2
発明例6	PET	98	ステアリスステアレイ	0.75	15	255	33	1.526	330	2
発明例7	PET	98	シリコーン	1.50	15	255	33	1.518	390	2
発明例8	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	33	1.511	320	2
発明例9	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	19	1.511	310	2
発明例10	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	25	1.521	280	2
発明例11	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	33	1.521	340	2
発明例12	PET	98	カルナウバ	0.50	25	255	30	1.522	340	2
発明例13	PET	97	カルナウバ	0.50	12	251	33	1.523	280	2
発明例14	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	33	1.512	350	4
発明例15	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	33	1.522	390	1
発明例16	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	31	1.522	280	8
発明例17	二層PET	98	カルナウバ(上層のみ添加)	0.50	1(上層)/14(下層)	255	33	1.521	340	2
発明例18	二層PET	98	カルナウバ(上層のみ添加)	0.75	3(上層)/12(下層)	255	33	1.511	320	2
発明例19	PET	93	カルナウバ	0.50	15	242	33	1.521	320	2
発明例20	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	33	1.490	280	2
発明例21	PET	98	カルナウバ	0.50	15	255	33	1.511	250	2
比較例1	PET	98	—	—	15	255	33	1.521	310	2
比較例2	PET	98	カルナウバ	0.05	15	255	33	1.521	310	2
比較例3	PET	98	ステアリスステアレイ	0.05	15	255	33	1.521	280	2
比較例4	PET/(12) ²⁾	87	カルナウバ	0.50	15	229	39	1.512	260	2
比較例5	PET	89	カルナウバ	0.50	15	230	40	1.521	220	2
比較例6	PET	85	カルナウバ	0.50	15	255	8	1.492	300	2
比較例7	PET	89	カルナウバ	0.50	15	255	52	1.521	230	2

表 9

区 分	特 性 評 価				
	内容物 取り出し性	成形性	密着性	耐衝撃性	味特性
発明例1	◎	◎	◎	◎	○
発明例2	◎	◎	◎	◎	○
発明例3	○	◎	◎	◎	○
発明例4	◎	◎	◎	◎	○
発明例5	◎	◎	◎	◎	○
発明例6	◎	◎	◎	◎	○
発明例7	○	◎	◎	◎	○
発明例8	◎	◎	◎	◎	○
発明例9	◎	◎	◎	◎	○
発明例10	◎	◎	◎	◎	○
発明例11	◎	◎	◎	◎	○
発明例12	◎	◎	◎	◎	○
発明例13	◎	◎	◎	◎	○
発明例14	◎	◎	◎	◎	○
発明例15	◎	◎	◎	◎	○
発明例16	◎	○	◎	◎	○
発明例17	◎	◎	◎	◎	○
発明例18	◎	◎	◎	◎	○
発明例19	◎	○	○	◎	○
発明例20	◎	○	◎	○	○
発明例21	◎	○	○	◎	○
比較例1	×	◎	◎	◎	○
比較例2	×	◎	◎	◎	○
比較例3	×	◎	◎	◎	○
比較例4	◎	◎	○	○	△
比較例5	◎	◎	○	○	△
比較例6	◎	○	×	○	△
比較例7	◎	○	○	○	×

実施の形態5

本発明者らは、フィルム非晶成分に起因する非晶ヤング率を制御したフィルムにワックス成分を添加することにより、この目的が達成されることを見出し実施の形態5に到達した。

すなわち、実施の形態5の要旨は以下のとおりである。

(1) 非晶ヤング率が $120 \sim 220 \text{ kg/mm}^2$ の二軸延伸ポリエステルフィルムを樹脂フィルムA、前記二軸延伸ポリエステルフィルムであって、さらに質量比で樹脂に対して $0.10 \sim 2.0\%$ のワックス成分を含有するフィルムを樹脂フィルムBとしたとき、樹脂フィルムBを容器成形後に容器内面側になる金属板の表面、樹脂フィルムAを容器成形後に容器外面側になる金属板の表面にラミネートしたことを特徴とする容器用フィルムラミネート金属板。

(2) ワックス成分として、カルナウバろう若しくはステアリン酸エステルを含有することを特徴とする前記(1)に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(3) 二軸延伸ポリエステルフィルムが、非晶ヤング率が $140 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$ の二軸延伸ポリエステルフィルムであることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(4) ラミネート後の樹脂フィルムA、樹脂フィルムBの複屈折率が 0.02 以下である領域が金属板との接触界面からフィルム厚み方向に $5 \mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(5) 樹脂フィルムA、樹脂フィルムBを構成するポリエステル単位の $95\text{モル}\%$ 以上がエチレンテレフタレート単位であることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(6) 樹脂フィルムA、樹脂フィルムBが少なくとも2層以上から構成され、金属板に接するラミネート層と、この層を除く他の各層との固有粘度差が $0.01 \sim 0.5$ であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

(7) 樹脂フィルムBが少なくとも2層以上から構成され、該樹脂フィルムBは、

内容物と接する最上層にのみ、質量比で樹脂に対して0.10～2.0%のワックス成分を含有することを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

以下、実施の形態5について詳細に説明する。

実施の形態5で用いるフィルム(樹脂フィルムA、樹脂フィルムB)は、長手方向、それと直角方向の両方の非晶ヤング率が $120 \sim 220 \text{ kg/mm}^2$ であることが、優れた成形性、耐衝撃性、耐レトルト白化性を発現させる点から必要である。フィルムには非晶構造の部分が少なからず存在し、ラミネート時の熱履歴により、その存在割合は増大する。従って、ラミネート後の金属板の特性を支配するのは、むしろフィルム非晶部であって、この機械特性値を適正に制御することが重要であると考えられる。

本発明者らは、フィルムの非晶ヤング率を変化させることにより、ラミネート金属板の機械特性を有効に制御できることを見出した。すなわち、非晶ヤング率を適正な範囲に制御することにより、ラミネート金属板の成形性、耐衝撃性を大きく改善させることが可能となる。

また、実施の形態5は、耐レトルト白化性に優れるという特徴もある。レトルトとは、食品を缶詰にパックする際に行われる殺菌処理のことであり、加圧水蒸気中に 125°C で30分間保持するものである。フィルム内の非晶部分は、熱により等方的に結晶化するため、容易に球晶構造を形成することが知られている。生成した球晶組織は、可視光を乱反射させるため、レトルト後のフィルム表面は人間の眼には白濁して見えるようになる。これがレトルト白化といわれる現象であり、色調むらの要因であって商品価値を著しく低下させてしまう。

実施の形態5では、フィルムの非晶部分の運動性に着目し、この運動性がヤング率という因子で整理可能であることを見出し、これを適正な範囲に制御することで球晶構造の形成を有効に抑制し、以ってレトルト後の白化を有効に防止することを可能としたものである。

ここで、非晶ヤング率の適正範囲についてであるが、長手方向およびそれと直角方向の少なくとも一方の非晶ヤング率が 120 kg/mm^2 未満の場合、製缶後の

耐衝撃性が低下し不適である。また長手方向およびそれと直角方向の少なくとも一方の非晶ヤング率が 220 kg/mm^2 を超えると、フィルムの伸度が低くなる等、成形性に劣り十分な製缶ができず不適である。また、耐レトルト白化性も劣化してしまう。前記非晶ヤング率は $140 \sim 200 \text{ kg/mm}^2$ であることがより望ましい。

非晶ヤング率は下記式より算出されるものであり、非晶部の伸びやすさを示すものと考えられる。

$$E_a = (1 - \Phi) E_f$$

ここで、 E_a ：非晶ヤング率、 Φ ：結晶化度、 E_f ：フィルムのヤング率であり、結晶化度 Φ は、密度勾配管を用いて測定したフィルムの密度 ρ に基づいて、下記式から算出される。

$$\Phi = (\rho - 1.335) / 0.12$$

非晶ヤング率を前記で規定した範囲内にするには、フィルム製造時に高温延伸法を採用することによっても達成できるが、この方法に限定されるものではなく、例えば原料の固有粘度、触媒、ジエチレングリコール量や延伸条件、熱処理条件などの適正化により達成できる。

実施の形態5において、優れた成形性を得るためには、フィルムの破断伸度はフィルム長手、それと直角の各々の方向で 170% 以上が望ましく、さらに望ましくは 180% 以上、特に望ましくは 200% 以上である。破断伸度 170% 未満であると成形性が低下し、望ましくない。

実施の形態5で用いるポリエステルとは、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリマであり、ジカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を挙げることができる。なかでもこれらのジカルボン酸成分のうち、テレフタル酸が耐熱性、味特性の点から好ましい。

一方、グリコール成分としては、例えばエナレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の指環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール等が挙げられる。なかでもこれらのグリコール成分のうちエチレングリコールが好ましい。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。

また、実施の形態5の効果を阻害しない限りにおいて、トリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合してもよい。

実施の形態5においては、耐熱性の観点から、ポリエステル中にアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物から任意に選択される金属化合物を含有することが好ましい。この場合、該金属元素量は、耐熱性、味特性の点で、質量比で樹脂に対して0.01ppm以上1000ppm未満とすることが好ましく、さらに好ましくは0.05ppm以上800ppm未満、特に好ましくは0.1ppm以上500ppm未満である。

主としてゲルマニウム化合物が含有されていると、製缶工程で乾燥、レトルト処理などの高温熱履歴を受けた後の味特性が良好となるので好ましい。また、主としてアンチモン化合物を含有すると、副生成するジエチレングリコール量が低減でき耐熱性が良好となるので好ましい。また熱安定剤として、質量比で樹脂に対してリン化合物を10～200ppm、好ましくは15～100ppm加えてもよい。リン化合物としては、リン酸や亜リン酸化合物などがあげられるが、特に限定するものではない。

また、ポリエステルには、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、顔料、帯電防止剤、結晶核剤等を配合できる。

また、実施の形態5では、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム（樹脂フィルムB）が、質量比で樹脂に対して0.10～2.0%のワックス成分を含有することを規定する。添加物としてワックス成分を含有させる理由は、①フィルムの表面エネルギーを低下させることと、②フィルム表面への潤滑性付与である。①の効果によってフィルムに内容物が密着し難くなり、②の効果によってフィルム表面

の摩擦係数を低下させることでもって内容物の取出し性を飛躍的に向上させることが可能となる。

0.10%未満以上に限定した理由は、0.10%未満となると、上記の①、②の効果が乏しくなり、内容物の取出し性が劣るためである。また、2.0%以下に限定した理由は、2.0%を超えると内容物取出し性がほぼ飽和してしまい特段の効果が得られないとともに、フィルム成膜技術的にも困難な領域であり生産性に乏しくコスト高を招いてしまうためである。

また、添加するワックス成分としては、有機・無機滑剤が使用可能であるが、脂肪酸エステル等の有機滑剤が望ましく、なかでも植物ろうの一つであって天然ワックスであるカルナウバろう（主成分： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{29}\text{CH}_3$ であり、この他種々脂肪族とアルコールからなる成分も含有する。）あるいは、ステアリン酸エステルは上記の①、②効果が大きく、かつ分子構造上当該フィルムへの添加が容易であるため好適である。なお、前記したワックスを含有するポリエステルフィルムは、ポリエステルに所定量のワックスを配合した後、通常の成膜法により製造できる。

なお、以上の効果は、ワックス成分をフィルム表面に塗布することによっては得られない。食品缶詰等は、内容物充填後に殺菌のためレトルト処理を施すが、その際表面に予め塗布されたワックスが内容物に吸収されてしまうからである。本発明のようにフィルム内に添加した場合、レトルト処理の間に徐々にワックスが表面に濃化するためすべてが内容物に吸収されることなく、もって前記した効果を確実に発現することが可能となる。

また、金属板上にラミネートされた後の該フィルムの構造としては、複屈折率が0.02以下である領域を、金属板との接触界面からフィルム厚み方向に5 μm 未満とすることが望ましい。ラミネート金属板の製造は、フィルムを熱せられた金属板に接触させ圧着することで金属板界面のフィルム樹脂を溶融させ金属板に濡れさせることでフィルムとの接着を行うのが通常である。従って、フィルムと金属板との密着性を確保するためにはフィルムが溶融していることが必要であり、必然的にラミネート後の金属板と接する部分のフィルム複屈折率は低下することとなる。実

施の形態5に示すようにこの部分のフィルム複屈折率が0.02以下であれば、ラミネート時のフィルム溶融濡れが十分であることを示し、従って優れた密着性を確保することが可能となる。

また、上記に示す複屈折率が0.02以下の部分の厚みは、金属板との接触界面からフィルム厚み方向へ5 μ m未満の領域に限定することが望ましい。この理由は以下のとおりである。

本発明で規定するフィルムの非晶ヤング率は、フィルムが完全溶融するとその効果が乏しくなり、以後の加工・加熱処理において容易に結晶化が生じ、フィルムの成形性が劣化してしまう欠点を有する。ただし、上記に示すようにフィルム密着性を確保するためには、フィルムの溶融濡れが必須となる。そこで、本発明者らが鋭意検討した結果、フィルムが溶融した部分すなわちフィルムの複屈折率が0.02以下である部分の厚みを5 μ m未満に規制することで密着性を確保しつつ、成形性・耐衝撃性を高いレベルで両立することが可能となる。

さらに前記ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレートの主たる構成成分とするポリエステルが好ましく、ポリエステル単位の95モル%以上がエチレンテレフタレートであることが耐衝撃性の点から望ましい。

実施の形態5で用いる二軸延伸ポリエステルフィルムの構成としては、単層、複層の如何を問わない。ただし、少なくとも2層以上から構成される積層二軸延伸ポリエステルフィルムの場合、金属板に接するラミネート層と、この層を除く他の各々の層との固有粘度差が0.01～0.5であることが、優れた成形性、耐衝撃性を発現させる点から望ましい。複層構造とした場合は、内容物と接するフィルム（樹脂フィルムB）の最上層にワックスが添加されていることが必要であり、経済性等の面より最上層のフィルムにのみワックスが添加されていることが望ましい。

フィルム全体の厚みとしては、特に規定するものではないが、5～60 μ mであることが望ましく、さらに好ましくは10～40 μ mである。

また、ラミネート後に優れた成形性を発現させるためには、ラミネート前のフィルムの面配向係数が0.15以下であることが望ましい。面配向係数が0.15を超えるとフィルム全体の配向が高度となり、ラミネート後の成形性が低下する。

フィルム自体（積層フィルムを含む）の製造方法としては、特に限定されないが、例えば各ポリエステルを必要に応じて乾燥した後、単独及び／または各々を公知の熔融積層押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加等の方式によりキャストイングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。

この未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸することにより二軸延伸フィルムを得る。延伸倍率は目的とするフィルムの配向度、強度、弾性率等に応じて任意に設定することができるが、好ましくはフィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同じに延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。

次に、これらのフィルムを金属板にラミネートするときの製造法について述べる。本発明では、金属板をフィルムの融点を超える温度で加熱し、その両面に該樹脂フィルムを圧着ロール（以後ラミネートロールと称す）を用いて接触させラミネート（熱融着）させる方法を用いる。

ラミネート条件については、実施の形態5に規定するフィルム構造が得られるものであれば特に制限されるものではない。例えば、ラミネート開始時の温度を280℃以上とし、ラミネート時にフィルムの受ける温度履歴として、フィルムの融点以上の温度になる時間を1～20 msecの範囲とすることが好適である。このようなラミネート条件を達成するためには、高速でのラミネートに加え接着中の冷却も必要である。

ラミネート時の加圧は特に規定するものではないが、面圧として1～30 kgf/cm²が好ましい。この値が低すぎると、融点以上であっても時間が短時間であるため十分な密着性を得難い。また、加圧が大きいとラミネート金属板の性能上は不都合がないものの、ラミネートロールにかかる力が大きく設備的な強度が必要となり装置の大型化を招くため不経済である。

金属板としては、缶用材料として広く使用されているアルミニウム板や軟鋼板等を用いることができ、特に下層が金属クロム、上層がクロム水酸化物からなる二層皮膜を形成させた表面処理鋼板（いわゆるTFS）等が最適である。

TFSの金属クロム層、クロム水酸化物層の付着量についても、特に限定されな

いが、加工後密着性・耐食性の観点から、何れもCr換算で、金属クロム層は70～200mg/m²、クロム水酸化物層は10～30mg/m²の範囲とすることが望ましい。

実施例

厚さ0.18mm・幅977mmの冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した鋼板を、脱脂、酸洗後、クロムめっきを行い、クロムめっき鋼板を製造した。クロムめっきは、CrO₃、F⁻、SO₄²⁻を含むクロムめっき浴でクロムめっき、中間リンス後、CrO₃、F⁻を含む化成処理液で電解した。その際、電解条件（電流密度・電気量等）を調整して金属クロム付着量を120mg/m²、およびクロム水酸化物付着量を15mg/m²に調整した。

次いで、図2に示す金属帯のラミネート装置を用い、前記で得たクロムめっき鋼板1を金属帯加熱装置2で加熱し、ラミネートロール3で前記クロムめっき鋼板1の一方の面に、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム（樹脂フィルムB）として、表1に示す各種フィルム4a、他方の面に、容器成形後に容器外面側となる樹脂フィルム（樹脂フィルムA）として各種フィルム4bをラミネート（熱融着）しラミネート金属帯を製造した。容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルム4aは、容器外面側になる樹脂フィルム4bにワックスを添加したものを使用した。ラミネートした樹脂フィルムの内容を表1に記載する。ラミネートロール3は内部水冷式とし、ラミネート中に冷却水を強制循環し、フィルム接着中の冷却を行った。

なお、使用した二軸延伸ポリエステルフィルムの特性は（1）～（3）、また以上の方法で製造したラミネート金属板の特性は、下記の（4）～（7）の方法により測定、評価した。（1）および（2）はラミネート前の原板フィルムの特性であるが、これらの特性はラミネート後も変わらない。

（1）非晶ヤング率

引張ヤング率について、ASTM-D882-81（A法）に準じて測定した。その際の破断伸度を伸度とした。非晶ヤング率（E_a）は上記で測定されたヤング率（E_f）から次式により算出した。

$$\text{非晶ヤング率 (E}_a\text{)} = (1 - \Phi) E_f$$

ただし、 Φ は結晶化度であり、密度勾配管を用いて測定した密度(ρ)より下記式で算出される。

$$\Phi = (\rho - 1.335) / 0.12。$$

(2) ポリエステルの固有粘度

二層PETの各々の層に使用したポリエステルをオルソクロロフェノールに溶解して、25℃において固有粘度を測定し、さらに両者の固有粘度差を求めた。

(3) ポリエステルフィルムの複屈折率

偏光顕微鏡を用いてラミネート金属板の金属板を除去した後のフィルムの断面方向のレタデーションを測定し、フィルムの断面方向の複屈折率を求めた。

(4) 内容物取り出し性

絞り成形機を用いて、ラミネート金属板を、絞り工程で、ブランク径：100mm、絞り比（成形前径／成形後径）：1.88でカップ成形した。続いて、このカップ内に、卵・肉・オートミールを均一混合させた内容物を充填し、蓋を巻締め後、レトルト処理（130℃×90分間）を行った。その後、蓋を取り外し、カップを逆さまにして2、3回手で振って内容物を取り出した後にカップ内側に残存する内容物の程度を観察することにより、内容物の取り出し易さの程度を評価した。

（評点について）

◎：内容物の取り出しが容易であり、取り出し後のカップ内面に付着物が無状態。

○：手で振るだけでは内容物の取出しが困難であるが、スプーン等により容易に取り出すことができ、取り出し後のカップ内面に付着物がほとんど無い状態。

×：手で振るだけでは内容物の取り出しが困難であり、スプーン等で掻き出さないと内容物が取り出せず、取り出し後のカップ内面に多くの付着物が認められる状態。

(5) 成形性

ラミネート金属板にワックス塗布後、直径179mmの円板を打ち抜き、絞り比1.60で浅絞り缶を得た。次いで、この絞りカップに対し、絞り比2.10及び2.80で再絞り加工を行った。この後、常法に従いドローミング成形を行った後、トリミングし、次いでネックインーフランジ加工を施し深絞り缶を成形した。この

ようにして得た深絞り缶のネックイン部に着目し、フィルムの損傷程度を目視観察した。

(評点について)

◎：成形後フィルムに損傷なく、フィルム剥離も認められない。

○：成形可能であるが、ごく僅かにフィルム剥離が認められる。

△：成形可能であるが、明確なフィルム剥離が認められる。

×：缶が破胴し、成形不可能。

(6) 密着性

上記(5)で成形可能であった缶に対し、缶胴部よりピール試験用のサンプル(幅15mm×長さ120mm)を切り出した。切り出したサンプルの長辺側端部からフィルムを一部剥離し、引張試験機で剥離した部分のフィルムを、フィルムが剥離されたクロムめっき鋼板とは反対方向(角度：180°)に開き、引張速度30mm/minでピール試験を行い、密着力を評価した。なお、密着力測定対象面は、缶内面側とした。

(評点について)

◎：1.47N/15mm以上(0.15kgf/15mm以上)。

○：0.98N/15mm以上、1.47N/15mm未満(0.10kgf/15mm以上、0.15kgf/15mm未満)。

×：0.98N/15mm未満(0.10kgf/15mm未満)。

(7) 耐衝撃性

上記(5)で成形可能であった缶に対し、水を満中し、各試験について10個ずつを高さ1.25mから塩ビタイル床面へ落とした後、電極と金属缶に6Vの電圧をかけて3秒後の電流値を読み取り、10缶測定後の平均値を求めた。

(評点について)

◎：0.01mA未満。

○：0.01mA以上、0.05mA未満。

△：0.05mA以上、0.1mA未満。

×：0.1mA以上。

(8) 耐レトルト白化性

上記（５）で成形可能であった缶に対し、水を満中した後、蓋を巻締め、各試験について１０個づつを加圧水蒸気中に１２５℃で３０分間保持し、底面および胴部分の白化程度を以下の基準で目視判定した。

◎：変化なし。

○：ほとんど変化が認められない。

△：部分的にわずかに白化が認められる。

×：全体に白化が認められる。

評価結果を表１１に記載した。表１０および表１１に示すように、実施の形態５の発明例は、内容物取り出し性、成形性、密着性、耐衝撃性、耐レトルト白化性がいづれも良好な特性を示した。表１０における１）－４）は以下を示す。

１）ＰＥＴ：ポリエチレンテレフタレート

２）ステアリルステアレイ：ステアリン酸エステル（Ｃ１８－Ｃ１８）

３）ＭＤ：長手方向、ＴＤ：直角方向

４）ワックスは容器内面側になる樹脂フィルムのみ添加

本発明例において、非晶ヤング率が１４０～２００ｋｇ／ｍｍ^２のものは成形性がより優れる。フィルムの複屈折率の値が０．０２以下である領域が金属板との接触界面から厚さが５μｍ未満のものは成形性がより優れている。フィルムを構成するポリエステル単位の９５モル％以上がエチレンテレフタレート単位であるものは、耐衝撃性がより優れている。

これに対し、実施の形態５の範囲を外れる比較例は、内容物取り出し性、成形性、耐衝撃性のいずれかが不良であった。

表10

区 分	原板フィルム										ラミネート後フィルムの複屈折率0.02以下の層厚さ(μm)
	フィルム	エチレンテレフタレート単位比率(モル%)	ワックス ⁴⁾		フィルム厚さ(μm)	固有粘度差	非晶ヤング率		伸度		
			種類	添加量(質量%)			MD ³⁾ (kg/mm ²)	TD ³⁾ (kg/mm ²)	MD ³⁾ (%)	TD ³⁾ (%)	
発明例1	PET ¹⁾	98	カルナウバ	0.50	15	—	172	184	228	228	2
発明例2	PET	97	カルナウバ	0.75	15	—	150	164	241	234	2
発明例3	PET	95	カルナウバ	0.10	15	—	181	192	218	201	2
発明例4	PET	98	カルナウバ	1.50	15	—	171	185	225	222	2
発明例5	PET	98	ステアリン酸 ²⁾	0.50	15	—	182	194	220	202	2
発明例6	PET	98	ステアリン酸 ²⁾	0.75	15	—	174	187	229	218	2
発明例7	PET	98	シリコーン	1.50	15	—	180	192	221	205	2
発明例8	PET	98	カルナウバ	0.50	15	—	205	215	170	172	2
発明例9	PET	98	カルナウバ	0.50	15	—	125	135	260	253	2
発明例10	PET	98	カルナウバ	0.50	15	—	172	184	227	225	2
発明例11	PET	85	カルナウバ	0.50	15	—	172	184	225	224	2
発明例12	PET	98	カルナウバ	0.50	25	—	172	184	227	223	2
発明例13	PET	97	カルナウバ	0.50	12	—	172	184	224	228	2
発明例14	PET	98	カルナウバ	0.50	15	—	172	184	228	226	4
発明例15	PET	98	カルナウバ	0.50	15	—	172	184	223	227	1
発明例16	PET	98	カルナウバ	0.50	15	—	172	184	225	225	8
発明例17	二層PET	98	カルナウバ(上層のみ添加)	0.50	1(上層)/14(下層)	0.07	172	184	221	224	2
発明例18	二層PET	98	カルナウバ(上層のみ添加)	0.75	3(上層)/12(下層)	0.18	172	184	224	228	2
比較例1	PET	98	—	—	15	—	182	194	219	208	2
比較例2	PET	98	カルナウバ	0.05	15	—	182	194	215	205	2
比較例3	PET	98	ステアリン酸 ²⁾	0.05	15	—	182	194	217	206	2
比較例4	PET	98	カルナウバ	0.50	15	—	230	241	117	109	2
比較例5	PET	85	カルナウバ	0.50	15	—	90	101	295	279	2

表 1 1

区 分	特 性 評 価				
	内容物 取り出し性	成形性	密着性	耐衝撃性	耐レトルト 白化性
発明例1	◎	◎	◎	◎	◎
発明例2	◎	◎	◎	◎	◎
発明例3	○	◎	◎	◎	◎
発明例4	◎	◎	◎	◎	◎
発明例5	◎	◎	◎	◎	◎
発明例6	◎	◎	◎	◎	◎
発明例7	○	◎	◎	◎	◎
発明例8	◎	○	◎	◎	○
発明例9	◎	○	◎	◎	○
発明例10	◎	◎	◎	◎	◎
発明例11	◎	◎	◎	○	◎
発明例12	◎	◎	◎	◎	◎
発明例13	◎	◎	◎	◎	◎
発明例14	◎	◎	◎	◎	◎
発明例15	◎	◎	◎	◎	◎
発明例16	◎	○	◎	◎	◎
発明例17	◎	◎	◎	◎	◎
発明例18	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	×	◎	◎	◎	◎
比較例2	×	◎	◎	◎	◎
比較例3	×	◎	◎	◎	◎
比較例4	◎	△	○	◎	×
比較例5	◎	◎	◎	△	◎

請求の範囲

1. 両面にポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを有する容器用金属板であって、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムが内容物と接する面の、表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^h が、 $4 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 以下である容器用フィルムラミネート金属板。
2. 両面にポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを有する容器用金属板であって、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムが内容物と接する面の、表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^h が、 $2 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 以下である容器用フィルムラミネート金属板。
3. 容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムは、質量比で樹脂フィルムに対して、5～20%のオレフィン樹脂をブレンドした樹脂フィルムである請求の範囲1に記載の容器用フィルムラミネート金属板。
4. 容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムは、更に、質量比で樹脂フィルムに対して、0.1～2%のワックス成分を含有する樹脂フィルムである請求の範囲1に記載の容器用フィルムラミネート金属板。
5. 容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムは、質量比で樹脂フィルムに対して、10～20%のオレフィン樹脂をブレンドした樹脂フィルムである請求の範囲2に記載の容器用フィルムラミネート金属板。
6. 容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムは、更に、質量比で樹脂フィルムに対して、0.8～2%のワックス成分を含有する樹脂フィルムである請求の範囲2に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

7. 前記ワックス成分が、カルナワバロツ若しくはステアリン酸エステルである請求の範囲4又は6に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

8. ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムが、固体高分解能NMRによる構造解析における1, 4配位のベンゼン環炭素の緩和時間 $T1\rho$ が150ms以上である二軸延伸ポリエステルフィルムである請求の範囲1乃至7のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

9. ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムが、融点が240～300℃、カルボキシル末端基が10～50当量/トン、酸成分として実質的にイソフタル酸成分を含有しない二軸延伸ポリエステルフィルムである請求の範囲1乃至7のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

10. ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムが、非晶ヤング率が120～220kg/mm²の二軸延伸ポリエステルフィルムである請求の範囲1乃至7のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

11. ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを構成するポリエステル単位の95モル%以上がエチレンテレフタレート単位である請求の範囲1乃至10のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

12. ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを構成するポリエステル単位の93モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、且つX線回析測定により得られる(100)面の結晶サイズ λ が6.0nm以下である二軸延伸ポリエステルフィルムである請求の範囲1乃至10のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

13. ポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを構成するポリエステル単位の

93モル%以上がエチレンテレフタレート単位であり、且つX線回析測定により得られる結晶配向パラメーターRが 20×10^{-2} 以上である二軸延伸ポリエステルフィルムである請求の範囲1乃至10のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

14. 容器成形後に容器内面側になるラミネート層の複屈折率が0.02以下である領域が金属板との接触界面からフィルム厚み方向に5 μ m未満である請求の範囲1乃至13のいずれかに記載の容器用フィルムラミネート金属板。

15. 両面にポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを有し、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムが少なくとも2層以上から構成され、容器成形後に容器外面側になる樹脂フィルムが少なくとも1層以上から構成される容器用金属板であって、容器内面側になる少なくとも2層以上の樹脂フィルムの最上層樹脂フィルムが内容物と接する面の、表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^h が、 4×10^{-3} N/m以下である容器用フィルムラミネート金属板。

16. 両面にポリエステルを主成分とする樹脂フィルムを有し、容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムが少なくとも2層以上から構成され、容器成形後に容器外面側になる樹脂フィルムが少なくとも1層以上から構成される容器用金属板であって、容器内面側になる少なくとも2層以上の樹脂フィルムの最上層樹脂フィルムが内容物と接する面の、表面自由エネルギーの極性力成分 γ_s^h が、 2×10^{-3} N/m以下である容器用フィルムラミネート金属板。

17. 前記最上層樹脂フィルムが、質量比で最上層樹脂フィルムに対して、5～20%のオレフィン樹脂をブレンドした樹脂フィルムである請求の範囲15に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

18. 前記最上層樹脂フィルムが、更に、質量比で最上層樹脂フィルムに対して、

0. 1～2%のワックス成分を含有する樹脂フィルムである請求の範囲15に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

19. 前記最上層樹脂フィルムが、質量比で最上層樹脂フィルムに対して、10～20%のオレフィン樹脂をブレンドした樹脂フィルムである請求の範囲16に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

20. 前記最上層樹脂フィルムが、更に、質量比で最上層樹脂フィルムに対して、0.8～2%のワックス成分を含有する樹脂フィルムである請求の範囲16に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

21. 前記ワックス成分が、カルナウバろう若しくはステアリン酸エステルである請求の範囲18又は20に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

22. 容器成形後に容器内面側になる樹脂フィルムが、着色顔料または着色染料を含有する請求の範囲1又は2に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

23. 容器成形後に容器外面側になる樹脂フィルムが、着色顔料または着色染料を含有する請求の範囲1又は2に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

24. 容器成形後に容器内面側になる少なくとも2層以上の樹脂フィルムの少なくとも一つが、着色顔料または着色染料を含有する請求の範囲15又は16に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

25. 容器成形後に容器外面側になる少なくとも1層以上の樹脂フィルムの少なくとも一つが、着色顔料または着色染料を含有する請求の範囲15又は16に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

26. 前記着色顔料が、芳香族ジアニリン系有機顔料を含む請求の範囲22乃至25に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

27. 前記着色顔料が、ベンズイミダゾロン系有機顔料を含む請求の範囲22乃至25に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

28. 前記着色顔料が、1:2クロム錯体とフタロシアニンを含む請求の範囲22乃至25に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

29. 前記着色顔料が、1:2クロム錯体とフタロシアニンを10:1の質量比で混合したものである請求の範囲22乃至25に記載の容器用フィルムラミネート金属板。

図 1

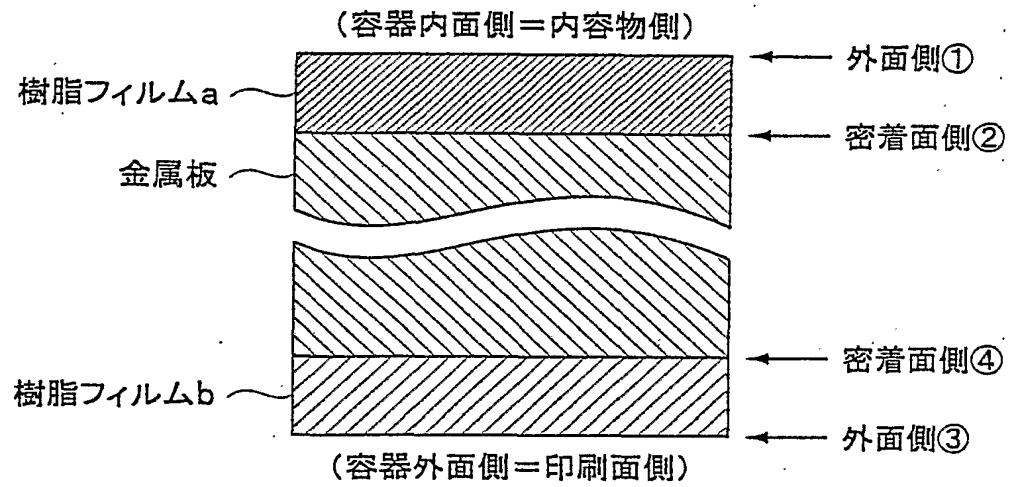
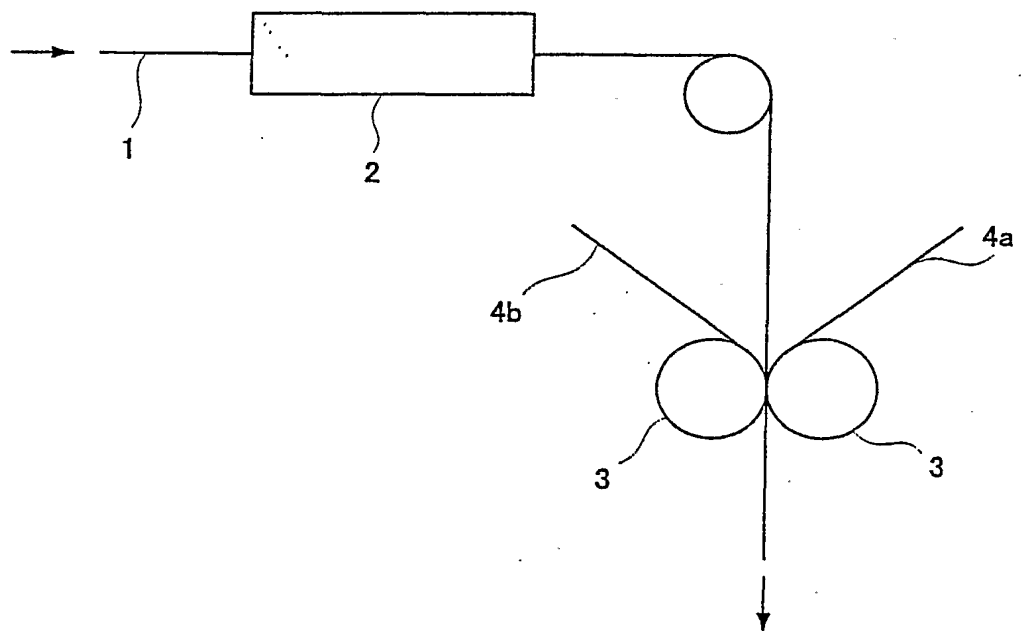


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B32B15/08, C08J5/18, C08L67/02, B65D8/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B32B15/08, C08J5/18, C08L67/02-67/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 01/40357 A (Toray Ind. Inc.), 07 June, 2001 (07.06.01), & JP 2001-220453 A & EP 1174457 A	1-29
X	JP 9-123352 A (Kanebo, Ltd.), 13 May, 1997 (13.05.97), (Family: none)	1-3, 5, 7, 11, 15-17, 19, 22-29
Y		8-10, 12-14
X	JP 7-109363 A (Toyobo Co., Ltd.), 25 April, 1995 (25.04.95), (Family: none)	1-3, 5, 7, 11, 15-17, 19, 22-29
Y		8-10, 12-14
Y	JP 2000-158585 A (NKK Corp.), 13 June, 2000 (13.06.00), (Family: none)	8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2002 (07.06.02)

Date of mailing of the international search report
25 June, 2002 (25.06.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02343

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-158586 A (NKK Corp.), 13 June, 2000 (13.06.00), (Family: none)	9
Y	JP 2000-158583 A (NKK Corp.), 13 June, 2000 (13.06.00), (Family: none)	10
Y	JP 2000-158588 A (NKK Corp.), 13 June, 2000 (13.06.00), (Family: none)	12
Y	JP 2000-158584 A (NKK Corp.), 13 June, 2000 (13.06.00), (Family: none)	13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B15/08 C08J5/18 C08L67/02 B65D8/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B15/08 C08J5/18 C08L67/02-67/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	WO 01/40357 A (TORAY IND INC) 2001. 06. 07 & JP 2001-220453 A & EP 1174457 A	1-29
X	JP 9-123352 A (鐘紡株式会社) 1997. 05. 13 (フェミリーなし)	1-3, 5, 7, 11, 15-17, 19, 22-29
Y		8-10, 12-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07. 06. 02

国際調査報告の発送日 25.06.02

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 小石 真弓 (印)
 4S 9727
 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 7-109363 A (東洋紡績株式会社) 1995. 04. 25 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7, 11, 15-17, 19, 22-29
Y		8-10, 12-14
Y	J P 2000-158585 A (日本鋼管株式会社) 2000. 06. 13 (ファミリーなし)	8
Y	J P 2000-158586 A (日本鋼管株式会社) 2000. 06. 13 (ファミリーなし)	9
Y	J P 2000-158583 A (日本鋼管株式会社) 2000. 06. 13 (ファミリーなし)	10
Y	J P 2000-158588 A (日本鋼管株式会社) 2000. 06. 13 (ファミリーなし)	12
Y	J P 2000-158584 A (日本鋼管株式会社) 2000. 06. 13 (ファミリーなし)	13